

**Untersuchung der Eignung von Nanopartikel-verstärkter  
RAMAN-Spektroskopie zur Charakterisierung der  
Festelektrolyt-Interphase in Batterien**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Melanie Förster, M. Sc.**

geboren in Wetzlar

Marburg an der Lahn, 2020

Einreichungstermin:	19.03.2020
Prüfungstermin:	17.07.2020
Erstgutachter:	Prof. Dr. B. Roling
Zweitgutachter:	Prof. Dr. P. J. Klar
Hochschulkennziffer:	1180

---

# Erklärung

Name      Melanie Förster

Straße    Händelstraße 9

PLZ Ort   35392 Gießen

Ich erkläre, dass die Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

**„Untersuchung der Eignung von Nanopartikel-verstärkter RAMAN-Spektroskopie zur Charakterisierung der Festelektrolyt-Interphase in Batterien“**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht an andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet, sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Ort/ Datum

Unterschrift

(Vor- und Nachname)

---

## Wissenschaftlicher Werdegang

---



---

## Danksagung

Zuerst möchte ich der Prüfungskommission, bestehend aus Prof. Dr. Bernhard Roling, Prof. Dr. Peter J. Klar und Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Begutachtung und Abnahme meiner Arbeit danken. Insbesondere gilt mein Dank Prof. Dr. Roling für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis zu forschen und für die gute Betreuung.

Ich bedanke mich bei Julien Dengler, Isabel Pantenburg, Sebastien Durbach, Philipp Haas, Fjolla Hashani, Tjard Köhler und Sebastian Brötz für ihre Mitarbeit im Rahmen von Forschungspraktika. Ich möchte im besonderen einen Dank an Lukas Hellweg richten, mit dem ich die Ramanzelle für Messungen an der SEI umgebaut und Fehler behoben habe. Vielen Dank an Yuriy Yusim für die Weiterführung meiner Forschungen.

Ohne die Unterstützung der Werkstätten des Fachbereichs wäre meine Dissertation nicht möglich gewesen, weswegen ich einen Dank an die elektrische und feinmechanische Werkstätten am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität richte. An *rhv instruments* auch einen großen Dank für die Beantwortung aller Fragen rund um die Messzellen und deren Anpassung an die untersuchten Systeme. Bei den TEM-Untersuchungen wurde ich von Michael Hellwig und Dr. Martin Schauflinger unterstützt, wofür ich sehr dankbar bin. Für die Einarbeitung in die Verwendung des *Nanonics* möchte ich Dr. Valon Lushta und für die Hilfe in der weiteren Bedienung Diemo Renz danken. Mir blieb dadurch viel Arbeit erspart. Einen großen Dank an Dr. Nella Vargas Barbosa für die Einarbeitung in mein Forschungsthema und die nötigen Messgeräte. Kathrin Kroth aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Klar danke ich für die hilfreichen Fachgespräche und die Hilfe bei der Durchführung einer SER-Messung. Ich möchte meinen Kollegen im Arbeitskreis für die gute Atmosphäre, die spannenden Gespräche, die fachliche Hilfe und das lockere Umfeld danken. Danke für die schöne Zeit.

Mit einem großen Dankeschön möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die immer für mich da sind. Insbesondere Danke ich meinen Eltern, Großeltern und Brüdern, die mich großgezogen und sowohl auf meinem Lebensweg als auch in meiner Karriere immer unterstützt haben.

Als letztes möchte ich mich bei meinem Mann bedanken, der sich unzählige Vorträge über Probleme in der Forschung anhören musste und trotzdem immer mehr hören wollte. Danke für dein offenes Ohr, deine Geduld und Liebe.

---

# Kurzzusammenfassung

Melanie Förster

## Untersuchung der Eignung von Nanopartikel-verstärkter RAMAN-Spektroskopie zur Charakterisierung der Festelektrolyt-Interphase in Batterien

In dieser Dissertation wird die Zusammensetzung der Festelektrolyt-Interphase (SEI) auf planaren Glaskohlenstoffelektroden mittels Hüllen-isolierter Nanopartikel-verstärkter RAMAN-Spektroskopie (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy*, SHINERS) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Dafür wird zunächst der Informationsgehalt der SHINER-Spektren anhand von Untersuchungen der Pyridindesorption auf Silber geprüft.

Die Pyridindesorption auf Silber ist bereits gut bekannt, sodass durch Vergleiche elektrochemischer und RAMAN-spektroskopischer Messdaten mit der Literatur eine Aussage über die Anwendbarkeit von SHINERS zur Untersuchung an elektrochemischen Messsystemen getroffen werden kann. Aufgrund der beobachteten Intensitätsschwankungen der SHINER-Spektren bei Variation des Potentials wird eine Korrektur der Spektren vorgenommen. Auch nach der Korrektur kann die Pyridindesorption nicht anhand der spektroskopischen Daten gezeigt werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Auswertung von SHINER-Spektren werden bei der Untersuchung der Zusammensetzung der SEI berücksichtigt. Demnach werden keine Signalintensitäten und Änderungen in den Signalintensitäten bei Variation des Potentials ausgewertet. Da bei der Auswertung der Signalpositionen keine Probleme aufgetreten sind, werden diese zur Bestimmung der SEI-Bestandteile verwendet. Die SEI wird elektrochemisch sowohl mittels Cyclovoltammetrie als auch galvanostatisch gebildet. Durch spektroskopische Messungen und den Vergleich dieser Daten mit der Literatur können verschiedene Bestandteile der SEI ermittelt werden. Auch nach der elektrochemischen SEI-Bildung sind noch deutliche Verän-

---

derungen in der Zusammensetzung der SEI zu beobachten. Zusätzlich konnte ein starker Abfall des Verstärkungsfaktors der eingesetzten Nanopartikel beobachtet werden, was sich störend auf die Untersuchungen auswirkt.

## Abstract

Melanie Förster

### **Analysis of the suitability of shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy of the characterization of the solid-electrolyte interphase in batteries**

In this thesis the chemical composition of the solid-electrolyte interphase (SEI) on glassy carbon electrodes is measured using shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy (SHINERS) and electrochemical impedance spectroscopy. To this end, the information gained from SHINER spectra is examined by investigating the desorption of pyridine at a silver surface.

The desorption of pyridine at a silver surface is already well known, which allows to compare the measured electrochemical and spectroscopic data with the literature. This investigation shows which information about electrochemical systems can be gained reliably. Because of a drop in SHINER intensity with increasing negative potentials, the spectra were corrected. However this correction does not result in proving the desorption of pyridine by SHINERS.

In regard of the gained insight in SHINERS, the composition of the SEI was investigated. Only the RAMAN peak positions were taken into account. The SEI was formed both via cyclic voltammetry and galvanostatic experiments. The chemical composition of the SEI was identified using spectroscopic measurements and comparison with literature. It was shown that even after formation the composition varies significantly. Additionally, a declining enhancement factor of the nanoparticles was observed, which negatively influences the measurements.

---

# Abkürzungsverzeichnis

**4-ATP** 4-Aminothiophenol

**Abb.** Abbildung

**AFM** Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*)

**airPLS** *adaptive iteratively reweighted penalized least squares*

**APTMS** (3-Aminopropyl)trimethoxysilan

**ATR** abgeschwächte Totalreflexion (*attenuated total reflection*)

**a.u.** willkürliche Einheiten (*arbitrary units*)

**CCD** *charge-coupled device*

**Co** Cole-Cole-Element

**CPE** (*constant phase element*)

**CV** Cyclovoltammogramm

**EC** Ethylencarbonat

**EMC** Ethylmethylcarbonat

**DMC** Dimethylcarbonat

**IR** Infrarot

**LSPR** lokale Oberflächenplasmonenresonanz (*localized surface plasmon resonance*)

**Nd:YAG-Laser** Neodym-dotierter Yttriumaluminiumgranat-Laser

**OCP** Leerlaufpotential (*opencircuit potential*)

**PEEK** Polyetheretherketon

---

**PEO** Polyethylencarbonat

**PL** Photolumineszenz

**PSSE** *plasmonic spectral shaping effect*

**Py** Pyridin

**SCE** *saturated calomel electrode*, +0.27 V vs SHE

**SEIRAS** Oberflächen-verstärkte IR-Absorptionsspektroskopie (*surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*)

**SER** Oberflächen-verstärktes RAMAN (*surface-enhanced RAMAN*)

**SERS** Oberflächen-verstärkte RAMAN Spektroskopie (*surface-enhanced RAMAN spectroscopy*, auch: *surface-enhanced Raman scattering*)

**SHE** Standard Wasserstoffelektrode (*standard hydrogen electrode*)

**SHIN** Hüllen-isolierte Nanopartikel(*shell-isolated nanoparticle*)

**SHINER** Hüllen-isoliertes Nanopartikel-verstärktes RAMAN (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN*)

**SHINERS** Hüllen-isolierte Nanopartikel-verstärkte RAMAN-Spektroskopie (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy*)

**SEI** Festelektrolyt-Interphase (*solid-electrolyte interphase*)

**SPR** Oberflächenplasmonenresonanz *surface plasmon resonance*

**Tab.** Tabelle

**TEM** Transmissionselektronenmikroskopie

**TERS** Spitzen-verstärkte RAMAN-Spektroskopie *tip-enhanced RAMAN spectroscopy*

**UV** Ultraviolett

---

## Formelzeichen

$W_0$	Energie des einstrahlenden Lichtes
$h$	PLANCKSches Wirkungsquantum
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$\tilde{\nu}_0$	Wellenzahl des einstrahlenden Lichtes
$\nu$	Schwingungsquantenzahl
$\tilde{\nu}_\nu$	Wellenzahl der Schwingung
$S_0$	elektronischer Grundzustand
$S_1$	erster angeregter elektronischer Zustand
$p_i$	induziertes Dipolmoment
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$E_{Mol}$	lokales elektrisches Feld
$t$	Zeit
$E_{max}$	Amplitude des elektrischen Feldes
$\pi$	Kreiszahl
$\alpha_{0\nu}$	mittlere Polarisierbarkeit
$\alpha_{1\nu}$	Amplitude der Auslenkung der Polarisierbarkeit
$I$	Intensität
$p$	Dipolmoment
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$E_{lokal}$	lokales elektrisches Feld am Nanopartikel
$E_0$	elektrisches Feld des einstrahlenden Lichtes
$r$	Abstand zum Nanopartikel
$a$	Radius der Nanopartikel
$\varepsilon_M$	Permittivität des Metalls
$\varepsilon_{Medium}$	relative Permittivität des umgebenen Mediums
$x, y, z$	kartesische Ortskoordinaten
$E_\lambda$	wellenlängenabhängige Extinktion
$\gamma_E$	Extinktionskoeffizient

---

---

$\lambda$	Wellenlänge
$N$	Partikeldichte
$\zeta$	Formfaktor der Nanopartikel
$\varepsilon_{IB}$	Interband-Term der dielektrischen Funktion
$\varepsilon_D$	dielektrische Funktion nach dem DRUDE-Modell
$\omega_p$	Eigenkreisfrequenz der <i>bulk</i> -Plasmonen
$\omega$	Kreisfrequenz
$i$	imaginäre Zahl
$\Gamma$	Dämpfungsfaktor
$n_e$	Elektronendichte
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$e$	Ladung eines Elektrons
$m_e$	Masse eines Elektrons
$\Gamma_0$	Dämpfungsfaktor im <i>bulk</i>
$v_F$	Geschwindigkeit der Elektronen am FERMI-Niveau
$\rho_{SERS}$	Verstärkungsfaktor von SERS
$I_{SERS}$	SERS-Intensität
$T_{Raman}$	RAMAN-Intensität
$Q_A$	Qualität der Anpassung
$F$	Fehlerquadrat der Unterschiede zwischen den Daten und der Anpassung
$R$	Rauigkeit
$\gamma$	Anpassungsfaktor in airPLS
$w_i$	Gewichtungsfaktor
$I_{SERS,korrigiert}$	korrigierte SERS-Intensität
$I_{SERS,gesamt}$	Intensität der Rohdaten einer SERS-Messung
$I_{Untergrund}$	Intensität des Untergrunds
$I_{PL,bulk}$	Intensität der <i>bulk</i> -Photolumineszenz
$\nu_1$	Ringatmungsschwingung von Pyridin

---

$\nu_{12}$	Ringdeformationsschwingung von Pyridin
$U$	Spannung
$U_0$	Amplitude der Spannung
$J$	Strom
$J_0$	Amplitude des Stroms
$\varphi$	Phasenverschiebung
$J_R$	Strom, der durch einen ohmschen Widerstand fließt
$U_R$	Spannung, die an einem ohmschen Widerstand angelegt wird
$J_C$	kapazitiver Strom
$C$	Kapazität
$U_C$	Spannung, die an einem Kondensator angelegt wird
$\hat{Z}$	Impedanz
$ Z $	Scheinwiderstand
$Z_R$	Impedanz eines ohmschen Widerstands
$R$	ohmscher Widerstand
$\hat{Z}_C$	Impedanz eines Kondensators
$\hat{Z}_{CPE}$	Impedanz eines CPE
$\alpha$	Idealitätsfaktor
$Q$	Konstante eines CPE
$\hat{Z}$	Impedanz in der komplexen Schreibweise
$Z'$	Realteil der Impedanz
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz
$R_E$	Elektrolytwiderstand
$C_{DS}$	Doppelschichtkapazität
$C_{SEI}$	Kapazität der SEI
$R_{SEI}$	SEI-Widerstand
$\alpha_{SEI}$	Idealitätsfaktor des CPE der SEI
$Q_{SEI}$	Faktor des CPE der SEI



---

$C_{SEI,A}$	flächennormierte Kapazität der SEI
$d_{SEI}$	Dicke der SEI
$R_{LD}$	Ladungsdurchtrittswiderstand
$\alpha_{LD}$	Idealitätsfaktor des CPE, der den Ladungsdurchtritt beschreibt
$Q_{LD}$	Faktor des CPE, der den Ladungsdurchtritt beschreibt
$\varepsilon_R$	relative Permittivität
$\hat{C}$	komplexe Kapazität
$C'$	Realteil der Kapazität
$C''$	Imaginärteil der Kapazität
$\tau$	Zeitkonstante
$\hat{S}$	komplexe Elastanz
$S'$	Realteil der komplexen Elastanz
$S''$	Imaginärteil der komplexen Elastanz
$S_{SEI}$	Elastanz der SEI
$S_{DS}$	Elastanz der elektrochemischen Doppelschicht
$\omega_{max}$	Kreisfrequenz am Maximum eines Halbkreises in der NYQUIST-Auftragung
$f_{max}$	Frequenz am Maximum eines Halbkreises in der NYQUIST-Auftragung
$A$	Fläche
$M$	molare Masse
$c$	Konzentration
$n$	Stoffmenge
$V$	Volumen
$\sigma_{El}$	Leitfähigkeit des Elektrolyten

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
2.1	RAMAN-Spektroskopie . . . . .	4
2.1.1	<i>Surface-enhanced RAMAN spectroscopy (SERS)</i> . . . . .	10
2.1.2	Untergrund in SERS . . . . .	19
2.1.3	Modellsystem bei SERS: Pyridin adsorbiert auf Silber . . . . .	23
2.1.4	<i>Shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy (SHINERS)</i> . . . . .	24
2.2	Lithiumionen-Batterien . . . . .	26
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise von Lithiumionen-Batterien . . . . .	26
2.2.2	Festelektrolyt-Interphase . . . . .	29
2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>42</b>
3.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	42
3.2	Verwendete Geräte . . . . .	43
3.3	Verwendete Software . . . . .	44
3.4	Synthese von <i>shell-isolated nanoparticles</i> . . . . .	46
3.5	Auftragungsmethoden für SHINs . . . . .	53
3.6	RAMAN-Mikroskop . . . . .	55
3.7	Durchführung elektrochemischer <i>in situ</i> RAMAN-Messungen . . . . .	56
3.7.1	Pyridinadsorption und -desorptions Experimente . . . . .	56
3.7.2	<i>Solid electrolyte interphase</i> -Bildungsexperimente . . . . .	58
3.8	Durchführung elektrochemischer Vergleichsmessungen . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
4.1	SHIN-Auftragung . . . . .	62
4.2	Pyridindesorption auf Silber . . . . .	74
4.2.1	Elektrochemische Untersuchung der Pyridindesorption auf Silber . . . . .	74

4.2.2	<i>In-situ</i> RAMAN-Untersuchung der Pyridindesorption . . . . .	80
4.2.3	Fazit zur Anwendbarkeit von SHINERS zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Pyridin auf Silber . . . . .	98
4.3	Untersuchung der SEI-Zusammensetzung . . . . .	100
4.3.1	Elektrochemische Untersuchung der SEI-Bildung . . . . .	100
4.3.2	SHINERS-Untersuchung der SEI . . . . .	112
4.3.3	Zusammenfassung der SEI-Untersuchung . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>138</b>

# 1 Motivation und Einleitung

Oberflächen sind in vielen Bereichen von großer Bedeutung. Sie sind entscheidend für die Wirkung von Katalysatoren, für die Funktionsweise von elektronischen Bauteilen, für die Energiespeicherung in elektrochemischen Zellen und für weitere industriell bedeutsame Systeme.<sup>[1–4]</sup> Durch den fortschreitenden Klimawandel rückt dabei zunehmend die Energiespeicherung in den Fokus der Gesellschaft. Um einer verheerenden Erhöhung der Durchschnittstemperatur auf der Erde entgegenzuwirken, wird weltweit immer mehr auf erneuerbare Energien, wie z.B. Solarenergie und Windkraft, gesetzt. Deutschland plant beispielsweise bis zum Jahr 2050 eine Ausweitung der Stromversorgung auf Grundlage von erneuerbaren Energien auf 80%, startend im Jahr 2017 mit 36%.<sup>[5]</sup> Diese Ziele stellen eine große Herausforderung an das Stromnetz dar, welches empfindlich auf Leistungsschwankungen bei der Energieerzeugung reagiert.<sup>[5]</sup> Die Leistungsschwankungen entstehen auf kurzen Zeitskalen durch Windenergie als auch Solarenergie und aufs Jahr gesehen durch Solarenergie. Um eine Überproduktion von Energie zu speichern und diese in Zeiten von niedriger Energieerzeugung wieder ins Netz einzuspeisen, empfehlen sich elektrochemische Energiespeicher, wie z.B. Superkondensatoren oder Akkumulatoren. Die Anforderung an solche stationäre Energiespeicher ist nicht besonders hoch. Sie sollten sicher und günstig sein.<sup>[6]</sup> Mobile Batterien, die zur Umstellung des Straßenverkehrs auf alternative Energien benötigt werden, sind deutlich anspruchsvoller. Hier kommen zu dem Kostenfaktor ein noch kritischerer Sicherheitsfaktor hinzu, da eine Batterie in einem mobilen Gerät mit höherer Wahrscheinlichkeit beschädigt werden kann. Zusätzlich sollte der Akkumulator klein und leicht sein bei gleichzeitig hoher Kapazität und geringer Ladedauer.<sup>[7]</sup> Momentan wird in der Elektromobilität noch überwiegend auf Lithiumionenakkumulatoren gesetzt, welche auch in der Unterhaltungselektronik stark vertreten sind.<sup>[7]</sup> Aufgrund der Bedeutung der Lithiumionenbatterien im Zusammenhang mit der Energiewende wurde 2019 der Chemie-Nobelpreis an John Goodenough, Stanley Wittingham und Akira Yoshino für die Forschung an diesem System verliehen.<sup>[8]</sup> Einen entscheidenden Einfluss auf die Langlebigkeit einer Batterie besitzt die Festelektrolyt-Interphase (*solid-electrolyte interphase*, SEI). Die SEI ist ein Zersetzungsprodukt an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode in einer Batterie.<sup>[3]</sup> Sie schützt die Elektrode und den Elektrolyten vor weiterer

Zersetzung, welche zu Kapazitätsverlusten führen würde. Dementsprechend sorgt eine gute SEI für eine langsamere Alterung der Batterie, was entscheidend die Ökologie und Ökonomie des Produktes verbessert. Diese Interphase besitzt eine Dicke auf der Nanoskala und kann durch gängige chemische Analysemethoden oftmals nicht hochaufgelöst dargestellt werden. Eine Möglichkeit dünne Schichten oder sogar Monolagen von Adsorbaten zu untersuchen, ist die Oberflächen-verstärkte RAMAN-Spektroskopie (*surface-enhanced RAMAN spectroscopy*, SERS). Diese liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche und kann *in-situ* angewendet werden.<sup>[9]</sup> Allerdings ist die Anwendbarkeit von SERS auf Systeme mit plasmonischen Materialien begrenzt, sodass sie nicht ohne Nachteile auf das reale System einer Batterie angewendet werden kann. Eine Weiterentwicklung von SERS, die Hüllen-isolierte Nanopartikel verstärkte RAMAN-Spektroskopie (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy*, SHINERS) überwindet die Limitierung von SERS, wodurch sich SHINERS zur Anwendung in Batteriesystemen anbietet, um die SEI zu untersuchen.<sup>[10]</sup> SHINERS ist eine noch junge Methode, die 2010 von TIAN *et al.* entwickelt wurde.<sup>[1]</sup> Die Interpretation von Spektren aus SER- und SHINER-Messungen ist komplex aufgrund vieler Parameter, die die Intensität beeinflussen. Zur Bewertung der Anwendbarkeit von SHINERS in elektrochemischen Systemen wird in dieser Arbeit zunächst ein Testsystem vermessen, das literaturbekannt ist. Dabei handelt es sich um eine wässrige Pyridinlösung auf Silber, bei der die Pyridinadsorption und -desorption betrachtet wird. Anhand der Erkenntnisse aus diesen vergleichenden SER- und SHINER-Messungen, wird SHINERS in einem Batterie-ähnlichen System angewendet. Statt der üblich verwendeten Anode aus Graphit kommt Glaskohlenstoff zum Einsatz, der im Gegenteil zu Graphit keine Interkalation von Lithiumionen zulässt und sehr glatt ist. Ein Grund für diese Substitution ist die Einfachheit des gewählten Systems, wodurch die Bildung, Struktur und Änderung der SEI von weniger Parametern abhängig ist. Mithilfe von SHINERS wird die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode vor, während und nach der SEI-Bildung *in-situ* beobachtet. Die in dieser Arbeit vermessenen Systeme sind in Abbildung 1 dargestellt. Das linke Bild zeigt die SHINER-Messungen mit Hüllen-isolierten Nanopartikeln (*shell-isolated nanoparticles*, SHINs) an einer SEI, die auf Glaskohlenstoff gebildet wurde. Die Untersuchungen an adsorbiertem Pyridin auf Silber sind auf dem rechten Bild dargestellt.

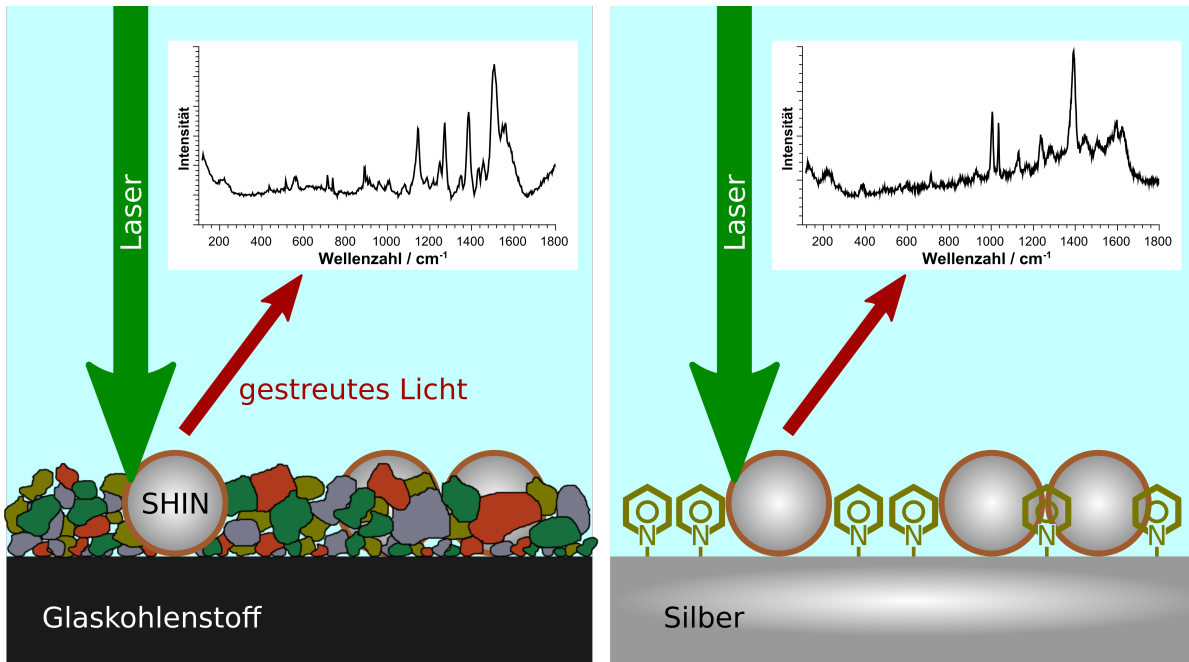


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer SHINER-Messung an einer SEI (links) und an Pyridin auf Silber (rechts).

Ziel dieser Arbeit ist es anhand der Untersuchung der Pyridindesorption auf Silber den Informationsgehalt von elektrochemischer SHINERS zu prüfen. Dafür wird die Desorption elektrochemisch und spektroskopisch sowohl mittels SERS als auch SHINERS charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen bei der Anwendung zur Untersuchung der SEI-Zusammensetzung angewendet werden. Es sollen durch Vergleich mit Literaturspektren die Bestandteile der SEI ermittelt werden. Da nach der SEI-Bildung dessen Widerstand stark sinkt soll aufgeklärt werden, ob dieses Verhalten mit einer Änderung der Zusammensetzung korreliert.

## 2 Theorie

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigsten Analysemethoden und deren theoretische Hintergründe vorgestellt. Aufbauend auf einer Beschreibung der RAMAN-Spektroskopie und Oberflächen-verstärkter RAMAN-Spektroskopie (*surface-enhanced RAMAN spectroscopy*, SERS) wird die Hüllen-isolierte Nanopartikel verstärkte RAMAN-Spektroskopie (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy*, SHINERS) erklärt. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels Impedanzspektroskopie aufgeklärt. Hier sollen die für die Auswertung der Daten zugrundeliegenden Formeln und die Anwendung der Impedanzspektroskopie auf das zu untersuchende System kurz zusammengestellt werden.

Um ein besseres Verständnis über die Festelektrolyt-Interphase aufzubauen, werden Lithiumionenakkumulatoren, sowie die Bedeutung und der Aufbau der SEI erklärt.

### 2.1 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie ist eine Schwingungsspektroskopie, die auf der RAMAN-Streuung beruht. Diese Art der inelastischen Streuung wurde von Chandrasekhara Venkata Raman und Kariamanickam Srinivasa Krishnan 1928 entdeckt.<sup>[11]</sup> Die RAMAN-Spektroskopie ist neben der IR-Spektroskopie eine der meist genutzten Schwingungsspektroskopiearten. Weitere Informationen zu diesem Thema finden sich in Büchern<sup>[12–15]</sup> und Dissertationen<sup>[16,17]</sup> oder Review-Artikeln<sup>[18,19]</sup>. In diesem Kapitel wird das Wichtigste im Bezug auf diese Arbeit aus den angegebenen Quellen zusammengefasst.

Zunächst erfolgt eine vereinfachte, anschauliche Beschreibung der RAMAN-Streuung und -Spektroskopie. Anschließend wird die Streuung anhand der Gleichungen (2) bis (7) genauer diskutiert.

Wie in Abb. 2 gezeigt ist, wird bei der elastischen RAYLEIGH-Streuung ein Molekül durch ein Photon mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  in einen virtuellen Zustand angeregt. Ein virtueller Zustand ist kein reeller Zustand des Moleküls, sondern ein Hilfskonstrukt zur einfachen Erklärung der RAMAN-Streuung. Bei der darauffolgenden Relaxation kehrt das Molekül in den Anfangszu-

stand zurück. Dabei wird ein Photon mit der gleichen Wellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  und somit der gleichen Energie wie das Photon des einstrahlenden Lichtes emittiert. Die Energie des einstrahlenden Lichtes  $W_0$  ergibt sich aus dem PLANCKschen Wirkungsquantum, der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  und der Wellenzahl aus Gl. (1).

$$W_0 = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0 \quad (1)$$

Bei der RAMAN-Streuung unterscheidet sich die Energie des Photons vor und nach der Streuung. Hier werden zwei Fälle unterschieden: die STOKES- und Anti-STOKES-Streuung. Bei der STOKES-Streuung liegt das Molekül nach dem Streuvorgang in einem schwingungsangeregten Zustand mit einer Schwingungsquantenzahl von  $v = 1$  vor. Die Energie des gestreuten Photons ist demnach um die Schwingungsenergie mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_v$  geringer als die des eingestrahnten Photons ( $h \cdot c \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v)$ ). Hingegen wird bei der Anti-STOKES-Streuung ein Photon an einem schwingungsangeregten Molekül ( $v = 1$ ) gestreut, wobei dieses in den Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) zurückkehrt. Das gestreute Photon ist infolgedessen energiereicher als das eingestrahlte Photon ( $h \cdot c \cdot (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v)$ ).

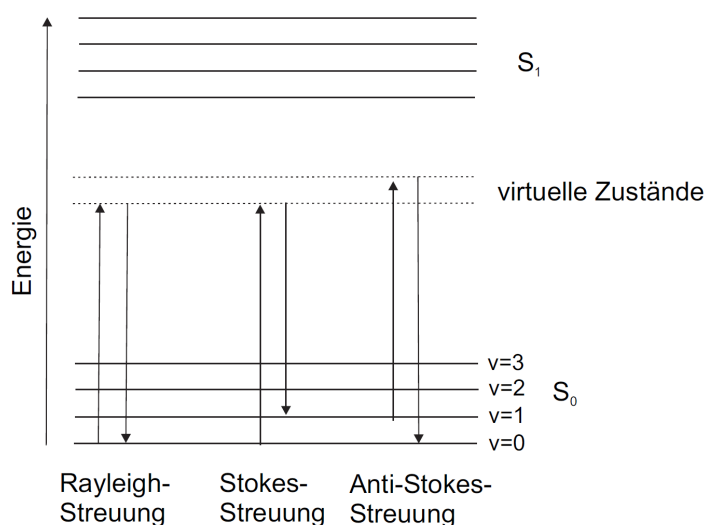


Abbildung 2: Schema der RAYLEIGH-, und RAMAN-Streuung (STOKES- und Anti-STOKES).<sup>[16]</sup>

In einem RAMAN-Spektrum werden in der Regel die Intensitäten des gestreuten Lichts in Abhängigkeit der Wellenzahldifferenz zwischen gestreutem und einstrahlenden Lichtes auf-



getragen (s. Abb. 3). Die Intensität der STOKES- und Anti-STOKES-Banden ist um fünf bis sechs Größenordnungen geringer als die der RAYLEIGH-Streuung.<sup>[12]</sup> Unter der Voraussetzung, dass die RAMAN-Spektren bei Raumtemperatur gemessen werden, sind die STOKES-Banden intensiver als die Anti-STOKES-Banden. Dies ergibt sich aus der energetischen Verteilung der Moleküle. Bei Raumtemperatur liegen die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand vor. Dieser ist Ausgangspunkt für die STOKES-Streuung, wohingegen bei der Anti-STOKES-Streuung von einem schwingungsangeregten Molekül ausgegangen wird. Da Intensität der RAMAN-Streuung proportional von der Anzahl der streuenden Moleküle abhängt, ergibt sich eine deutlich geringere Intensität für die Anti-STOKES-Bande. Das Verhältnis der STOKES- und Anti-STOKES-Banden zueinander ist demnach temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur ist es sinnvoller, sich die intensiveren STOKES-Banden anzusehen und bei höheren Temperaturen kann eine Betrachtung der Anti-STOKES-Banden sinnvoll sein.

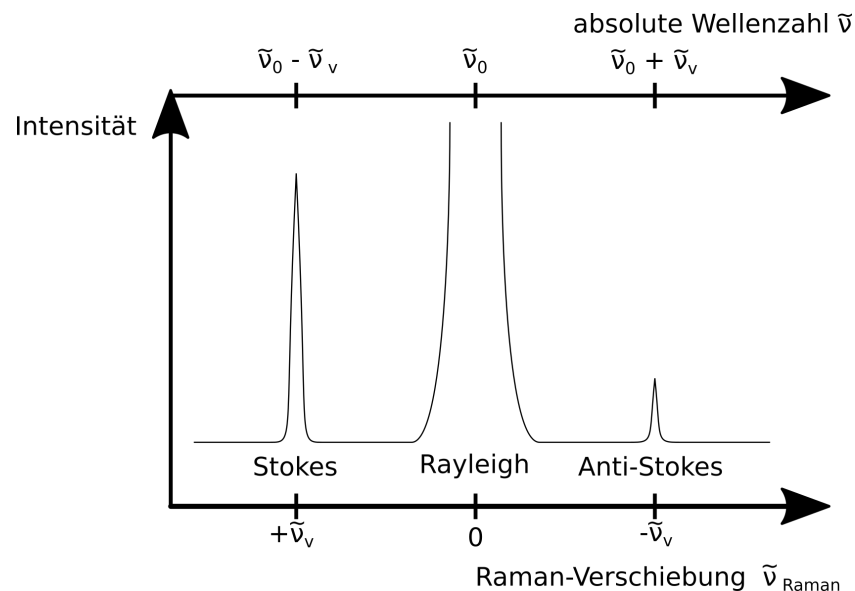


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines RAMAN-Spektrums mit STOKES- und Anti-STOKES-Bande.

Wie in der IR-Spektroskopie gibt es auch in der RAMAN-Spektroskopie eine Auswahlregel. Um die Anregung einer Schwingung durch RAMAN-Streuung zu ermöglichen, muss sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  während der Schwingung ändern. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle. Sie ist in der Regel größer, wenn der Atomabstand

im Molekül größer wird, z.B. während einer Schwingung.

Allgemein gilt bei Lichtstreuung, dass durch das oszillierende elektrische Feld des Lichtes ein ebenfalls oszillierender Dipol im Molekül induziert wird. Die Größe des induzierten Dipolmoments  $p_i$  ist abhängig von der Polarisierbarkeit des Moleküls  $\alpha$  und dem lokalen elektrischen Feld am Molekül  $E_{Mol}$ , welches durch die anregende Strahlung erzeugt wird (s. Gl. (2)). Sowohl das induzierte Dipolmoment als auch das elektrische Feld sind abhängig von der Zeit  $t$ .<sup>[15]</sup>

$$p_i(t) = \alpha E_{Mol}(t) \quad (2)$$

Das oszillierende elektrische Feld  $E_{Mol}$  kann durch eine Sinusfunktion mit einer Amplitude  $E_{max}$ , der Wellenzahl des einstrahlenden Lichtes  $\tilde{\nu}_0$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  beschrieben werden:<sup>[15]</sup>

$$E_{Mol} = E_{max} \cdot \sin(2\pi c \tilde{\nu}_0 t) \quad (3)$$

Falls ein Molekül vorliegt, welches RAMAN-aktive Schwingungen aufzeigt, ist auch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  abhängig von der Zeit  $t$ . Wird von einer linearen Auslenkung der Polarisierbarkeit durch die Schwingung ausgegangen, kann die Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit näherungsweise mit Gleichung (4) beschrieben werden.<sup>[15]</sup>

$$\alpha(t) = \alpha_{0v} + \alpha_{1v} \cdot \sin(2\pi c \tilde{\nu}_v t) \quad (4)$$

Hierbei steht  $\alpha_{0v}$  für die mittlere Polarisierbarkeit,  $\alpha_{1v}$  für die maximale Amplitude der Auslenkung der Polarisierbarkeit und  $\tilde{\nu}_v$  für die Wellenzahl der Schwingung. Durch Einsetzen von Gleichung (4) und (3) in Gleichung (2) kann die Auswirkung der Schwingung auf den induzierten Dipol gezeigt werden.<sup>[15]</sup>

$$p_i(t) = \alpha_{0v} E_{max} \cdot \sin(2\pi c \tilde{\nu}_0 t) + \alpha_{1v} E_{max} \sin(2\pi c \tilde{\nu}_0 t) \sin(2\pi c \tilde{\nu}_v t) \quad (5)$$

Aus dem Zusammenhang aus Gleichung (6) kann Gleichung (5) zu Gleichung (7) vereinfacht werden.<sup>[15]</sup>

$$\sin(a) \cdot \sin(b) = 0.5 [\cos(a - b) - \cos(a + b)] \quad (6)$$

$$p_i(t) = \alpha_{0v} E_{max} \cdot \sin(2\pi c \tilde{\nu}_0 t) + 0.5 \cdot \alpha_{1v} E_{max} [\cos(2\pi c t(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v)) - \cos(2\pi c t(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v))] \quad (7)$$

Aus Gleichung (7) lassen sich drei Beiträge zum zeitabhängigen induzierten Dipolmoment erkennen. Der erste Summand enthält die gleiche Wellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  wie das einstrahlende Licht, wohingegen in die zwei weiteren Beiträge die Differenz bzw. Summe aus  $\tilde{\nu}_0$  und der Schwingungswellenzahl  $\tilde{\nu}_v$  eingeht. Der induzierte Dipol oszilliert demnach mit einer Überlagerung von drei verschiedenen Wellenzahlen und strahlt wie ein HERTZscher Dipol elektromagnetische Strahlung mit den jeweiligen Wellenzahlen ab. Die so emittierte Strahlung wird als RAYLEIGH- ( $\tilde{\nu}_0$ ), STOKES- ( $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v$ ) und Anti-STOKES-Streuung ( $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v$ ) beobachtet. Falls eine Schwingung betrachtet wird, die keine Änderung der Polarisierbarkeit erzeugt, wird die Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha_{1v}$  gleich null, wodurch beide RAMAN-Terme in Gleichung (7) entfallen, sodass nur RAYLEIGH-Streuung beobachtet wird. Im Folgenden werden nur noch die STOKES-Banden berücksichtigt, da sie in dieser Dissertation ausgewertet wurden.

Allgemein ist die Intensität der Strahlung eines HERTZschen Dipols  $I$ , wie in Gleichung (8) gezeigt, proportional zur vierten Potenz der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ . Dementsprechend ist es sinnvoll, hochenergetische Strahlung als anregende Lichtquelle zu verwenden. In der Regel werden Laser im ultravioletten und sichtbaren Wellenzahlbereich bis hin zu nahem IR ausgewählt.<sup>[12]</sup> Weiterhin ergibt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der RAMAN-Intensität und dem Quadrat des Dipolmoments  $p$ , welcher wiederum nach Gleichung (7) proportional zum elektrischen Feld des einstrahlenden Lichtes und zur Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung des Moleküls ist. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird meist durch symmetrische Schwingungen am stärksten variiert, wodurch sich intensivere Signale im RAMAN-Spektrum ergeben.<sup>[20]</sup>

$$I \propto \tilde{\nu}^4 p^2 \quad (8)$$

Im Allgemeinen ist die Intensität der RAMAN-Streuung im Vergleich zu anderen Spektroskopiemethoden (z.B. Infrarot-Spektroskopie) gering. Sie eignet sich nicht zum Nachweis von Verunreinigungen oder Stoffen im ppm-Bereich. Aus den Gleichungen (7) und (8) ergibt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der RAMAN-Intensität und der Feldstärke des einstrahlenden Lichtes. Da die Intensität elektromagnetischer Strahlung vom Quadrat der Feldstärke abhängt, ist die RAMAN-Intensität proportional zur Intensität des einstrahlenden Lichtes. Dementsprechend werden zur Anregung Laser verwendet. Neben der hohen Intensität von Laserstrahlung ist der schmale Frequenzbereich ein enormer Vorteil gegenüber polychromatischen Lichtquellen, die seit der Entwicklung des Lasers keine Anwendung mehr in der RAMAN-Spektroskopie finden. Polychromatische Lichtquellen regen neben der RAMAN-Streuung auch Photolumineszenz an. Letztere ist in der Regel deutlich intensiver, wodurch sie das RAMAN-Spektrum als breiter Untergrund dominiert. Durch die Verwendung nahezu monochromatischer Laser wird der Einfluss der Photolumineszenz minimiert. Der Untergrund in RAMAN-Spektren entsteht zu Teilen aus Photolumineszenz, andere Einflüsse sind noch ungeklärt.<sup>[21]</sup>

Obwohl ein proportionaler Zusammenhang zwischen Intensität der RAMAN-Streuung und der Anzahl der streuenden Moleküle vorliegt, sind quantitative Betrachtungen in der RAMAN-Spektroskopie nur mit internen Standards möglich.<sup>[22]</sup>

### 2.1.1 Surface-enhanced RAMAN spectroscopy (SERS)

Die klassische RAMAN-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Intensität der RAMAN-Streuung ungeeignet zur Untersuchung von Adsorbaten und wenig geeignet zur Betrachtung von Grenzflächen. Bei der Oberflächen-verstärkten RAMAN-Spektroskopie (*surface-enhanced RAMAN spectroscopy*, SERS) werden Signale an der Grenzfläche um einige Größenordnungen verstärkt, wodurch sich die Nachweisgrenze drastisch verbessert. Dieser Effekt wurde erstmals 1974 von Fleischmann *et al.* bei der Untersuchung von adsorbiertem Pyridin auf einer rauen Silberoberfläche entdeckt.<sup>[23]</sup> Worauf dieser Effekt beruht, konnte 1977 von Van Duyne und Jeanmaire aufgeklärt werden.<sup>[24]</sup>

Die immense Verstärkung der RAMAN-Intensität erfolgt zu einem Teil elektromagnetisch und zum anderen Teil chemisch. Eine chemische Verstärkung ergibt sich aus der Erhöhung der Polarisierbarkeit eines Moleküls durch Wechselwirkung mit der Oberfläche. Sie führt zu einem Verstärkungsfaktor von bis zu 100.<sup>[25]</sup> Die elektromagnetische Verstärkung beruht auf Plasmonenanregung in einer Metalloberfläche, weswegen im Folgenden kurz auf die Anregung von Plasmonen eingegangen wird.

#### Anregung von Plasmonen in Nanopartikeln

Plasmonen sind oszillierende freie Elektronen von Metallen. Das einstrahlende Laserlicht regt die Plasmonen in der Metalloberfläche zum Schwingen an. Bei glatten plasmonischen Metalloberflächen entstehen Oberflächenplasmonen, die sich wie Wellen auf der Oberfläche fortbewegen (s. Abb. 4).<sup>[26]</sup> In rauen Oberflächen können in herausragenden Spitzen lokale Plasmonen angeregt werden. Diese bewegen sich nicht über die Oberfläche. Gleiches gilt auch für Nanopartikel. Steht das anregende Licht in Resonanz zu den Plasmonen in der rauen Oberfläche, werden lokal starke Plasmonen angeregt, was zu sehr hohen lokalen elektromagnetischen Feldern führt (*localized surface plasmon resonance*, LSPR). Die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Photonen werden auch Plasmonen-Polaritonen genannt.<sup>[27]</sup>

Mit den MAXWELL-Gleichungen kann der Einfluss, den das einstrahlende Licht auf den Nanopartikel hat, beschrieben werden.<sup>[26,28,29]</sup> Nach diesem Ansatz kann zunächst der Dipol,

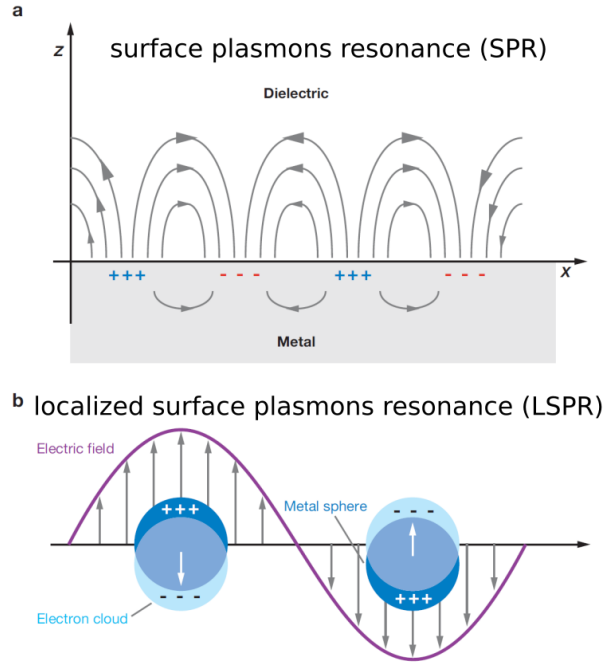


Abbildung 4: Schematische Darstellung von a) Oberflächenplasmonen und b) lokaler Plasmonenresonanz.<sup>[26]</sup>

den das elektrische Feld des Lichtes in den Nanopartikel induziert, quantifiziert werden. Dieser oszillierende Dipol, der die Plasmonen beschreibt, erzeugt wiederum ein lokales elektrisches Feld  $E_{\text{lokal}}$ , welches in Gl. (9) gezeigt ist.<sup>[26,30]</sup> Gl. (9) gilt in Näherung für kleine Partikel mit einem Radius  $a \ll \lambda$  für sphärische Partikel, die mit z-polarisiertem Licht bestrahlt werden.<sup>[26]</sup> Dabei wird die Dipol-Näherung verwendet, nach der der Nanopartikel durch seine geringe Größe im Vergleich zur Wellenlänge  $\lambda$  als ein einziger Dipol beschrieben werden kann.<sup>[26]</sup> Magnetische Beiträge können vernachlässigt werden, da von einem nicht-magnetischen Material ausgegangen wird.

$$E_{\text{lokal}}(x, y, z) = E_0 \hat{\mathbf{z}} - \left[ \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{\text{Medium}}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{\text{Medium}}} \right] a^3 E_0 \left[ \frac{\hat{\mathbf{z}}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}) \right] \quad (9)$$

Das lokale Feld ist in Abhängigkeit des Ortes mit den Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  gezeigt. Die fett geschriebenen Größen stehen für die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  und  $\hat{\mathbf{z}}$  entlang der kartesischen Achsen. Die weiteren Größen sind die elektrische Feldstärke des einstrahlenden Lichtes  $E_0$ , die relative Permittivität des umgebenen Mediums  $\varepsilon_{\text{Medium}}$ , der Radius des Nanopartikels  $a$ , der

Abstand zum Nanopartikel  $r$  und die dielektrische Funktion des Nanopartikels  $\varepsilon_M$ .  $E_{\text{lokal}}$  wird maximal, wenn der Nenner des Terms, der die dielektrische Funktion des Nanopartikels  $\varepsilon_M$  enthält, gegen null geht. Da die dielektrische Funktion des Nanopartikels  $\varepsilon_M$  komplex ist, muss dementsprechend der Imaginärteil von der dielektrischen Funktion  $Im(\varepsilon_M)$  in etwa null sein und der Realteil  $Re(\varepsilon_M)$  negativ sein und im Betrag  $2\varepsilon_{\text{Medium}}$  entsprechen, um ein möglichst hohes Feld zu erreichen.<sup>[26]</sup>

Es bleibt zu bestimmen, bei welcher Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes die Plasmonen-anregung und somit auch das SER-Signal maximal wird. Ist der Zusammenhang zwischen der Größe des Partikels und der Wellenlänge, bei der die Plasmonenresonanz auftritt, klar, können die Nanopartikel und der eingesetzte Laser aufeinander abgestimmt werden. Da das elektrische Feld des Nanopartikels keine experimentell bestimmbare Größe ist, wird die Extinktion der Nanopartikel  $E_\lambda$  betrachtet. Die Extinktion ist die Summe aus Absorption und Streuung. Der Zusammenhang zwischen dem Extinktionskoeffizienten  $\gamma_E$  und der Extinktion ist in Gl. (10) gezeigt.<sup>[28]</sup> Die Gleichung ist im Zusammenhang mit einer Extinktionsmessung zu sehen und dabei steht  $x$  für die Dicke der Probe bei der Extinktionsmessung,  $I_0$  für die Intensität des einstrahlenden Lichtes und  $I$  für das transmittierte Licht.

$$E_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} (e^{-\gamma_E \cdot x}) = \frac{\gamma_E \cdot x}{\ln(10)} \quad (10)$$

Da die Extinktion eines Nanopartikels sehr stark von dessen plasmonischen Eigenschaften beeinflusst wird, kann die Extinktion stellvertretend zur Einschätzung des Maßes der Anregung der Plasmonen betrachtet werden. In Gl. (11) ist der Extinktionskoeffizient von sphärischen Nanopartikeln unter den selben Näherungen, die in Gl. (9) angenommen wurden, gezeigt.<sup>[28]</sup>

$$\gamma_E = \frac{24\pi N a^3 \varepsilon_{\text{Medium}}^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \left[ \frac{Im(\varepsilon_M(\lambda))}{(Re(\varepsilon_M(\lambda)) + \zeta \varepsilon_{\text{Medium}})^2 + Im(\varepsilon_M(\lambda))^2} \right] \quad (11)$$

Dabei steht  $N$  für die Partikeldichte. Der Formfaktor  $\zeta$  nimmt für einen sphärischen Partikel einen Wert von 2 an.<sup>[31]</sup> Nach Gleichung (11) wird die Extinktion maximal, wenn der Nenner des rechten Terms gegen null geht. Da der Nenner aus der Summe zweier Quadrate besteht, müssen diese jeweils nahe null liegen. Demnach muss der Imaginärteil der Permittivität des Metalls  $Im(\varepsilon_M(\lambda))$  etwa null sein und der Realteil der Permittivität  $Re(\varepsilon_M(\lambda))$  muss

negativ sein und dem Produkt aus dem Formfaktor  $\zeta$  und der Permittivität des umgebenden Mediums  $\varepsilon_{Medium}$  im Betrag entsprechen. Beim Vergleich dieser Bedingung für eine maximale Extinktion mit der Bedingung für ein maximales Feld aus Gl. (9) ist auffällig, dass sie sehr ähnlich sind und dementsprechend das Maximum beider Kurven in etwa bei der selben Wellenlänge auftritt. Die Lage dieses Maximums ist in beiden Fällen abhängig von der dielektrischen Funktion des Nanopartikels  $\varepsilon_M$  und von der Permittivität des umgebenden Mediums  $\varepsilon_{Medium}$ .

Die dielektrische Funktion lässt sich mit dem DRUDE-Modell beschreiben.<sup>[30,32]</sup> Da dieses jedoch nur die Elektronen im Leitungsband beschreibt, muss der dielektrische Term zur Beschreibung von Interband-Übergängen, wie in Gl. (12) gezeigt, berücksichtigt werden. Interband-Übergänge sind Anregungen von Bindungselektronen in das Leitungsband.<sup>[32]</sup>

$$\varepsilon_M = \varepsilon_{IB} + \varepsilon_D \quad (12)$$

Nach dem DRUDE-Modell ergibt sich die dielektrische Funktion, die in Gl. (13) gezeigt ist.<sup>[27,32]</sup>

$$\varepsilon_D = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (13)$$

Dabei steht  $\omega_p$  für die Eigenkreisfrequenz der *bulk*-Plasmonen (s. Gl. (14)),  $\omega$  für die Kreisfrequenz des anregenden Lichtes und  $\Gamma$  ist der Dämpfungsfaktor der Plasmonenschwingung.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (14)$$

Die Eigenkreisfrequenz der *bulk*-Plasmonen ist abhängig von der Elektronendichte  $n_e$ , der Ladung eines Elektrons  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und der Permittivität des Vakuums  $\varepsilon_0$ . Der Dämpfungsfaktor  $\Gamma$  aus Gl. (13) ist wiederum abhängig vom Partikelradius  $a$ , was in Gl. (15) gezeigt ist. Hierbei steht  $\Gamma_0$  für den Dämpfungsfaktor im *bulk*,  $v_F$  für die Geschwindigkeit der Elektronen am FERMI-Niveau und  $B$  ist ein Faktor, der vom angewendeten Modell abhängt.<sup>[32]</sup>

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{B \cdot v_F}{a} \quad (15)$$



Die Gleichungen (15), (13) und (11) zeigen den Einfluss der Partikelgröße auf die Wellenlänge, die in Resonanz mit der Plasmonenanregung steht. Allgemein kann gesagt werden, dass kleinere Nanopartikel eine Plasmonenresonanz bei kleineren Wellenlängen zeigen und dass deren Resonanzkurve schmäler ist.<sup>[32]</sup>

In Abb. 5 sind die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion von verschiedenen Metallen aufgetragen. Anhand der Wellenlängenabhängigkeit der dielektrischen Funktion verschiedener Metalle, kann nun geklärt werden, welche Metalle Plasmonenresonanzen im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen.

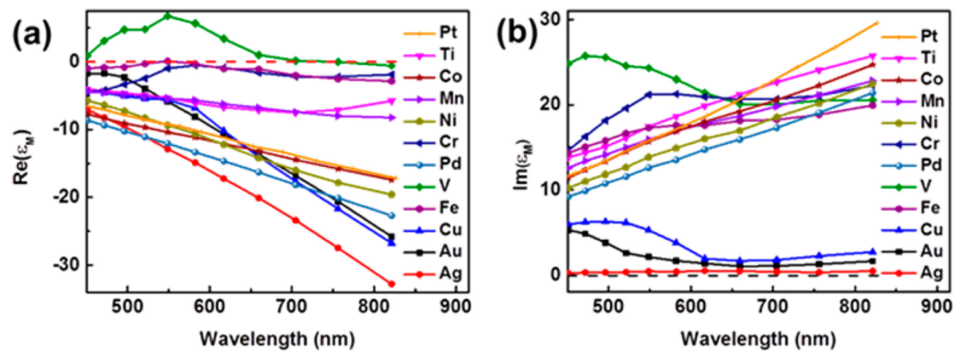


Abbildung 5: a) Real- und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von verschiedenen Metallen.<sup>[31]</sup>

Um eine maximale Extinktion  $E_\lambda$  zu erhalten, muss zum einen der Realteil der dielektrischen Funktion etwa  $-2\varepsilon_{\text{Medium}}$  entsprechen, was für viele Metalle in einem Abschnitt des sichtbaren Frequenzbereichs zustimmt (vgl. Abb. 5 (a)). Zum anderen sollte der Imaginärteil der dielektrischen Funktion möglichst gering sein, was im sichtbaren Wellenlängenbereich nur auf Gold, Silber und Kupfer zutrifft (vgl. Abb. 5 (b)). Dementsprechend eignen sich nur diese drei Metalle hinreichend für eine starke Plasmonenanregung und somit zur Verstärkung der RAMAN-Streuung in SERS. Es ist zu beachten, dass  $\text{Im}(\varepsilon_M)$  für Kupfer und Gold unterhalb von ca. 600 nm aufgrund von Interband-Übergängen ansteigt, wodurch sich diese Metalle nur bei Wellenlängen von über 600 nm für eine Anwendung in SERS eignen.<sup>[25,30]</sup> Allgemein verstärkt Silber das SER-Signal über den gesamten sichtbaren Bereich am stärksten, worauf Gold und anschließend Kupfer folgt. Diese Reihenfolge, kann aus der Höhe des Imaginärteils abgelesen werden.

### Verstärkung der RAMAN-Streuung durch Plasmonen-Polaritonen

Mit dem Wissen über die Plasmonenanregung in Nanopartikeln kann nun genauer auf den Mechanismus der elektromagnetischen Verstärkung bei SERS eingegangen werden.

Zunächst wechselwirken die Plasmonen in einem Nanopartikel mit dem einstrahlenden Laserlicht, wobei von Plasmonen-Polaritonen gesprochen wird. Die lokalen Oberflächenplasmonen des Nanopartikels sind unter den oben genannten Voraussetzungen in Resonanz mit dem Laserlicht, sodass besonders starke Plasmonen-Polaritonen entstehen.<sup>[27]</sup> Diese erzeugen ein elektrisches Feld, welches lokal deutlich höher ist als das des einstrahlenden Lichtes. An dieser Stelle tritt die erste Verstärkung auf.<sup>[26]</sup> Ein Analytmolekül in der Nähe des Nanopartikels wechselwirkt mit dem Plasmon-Polariton des Nanopartikels. Das Plasmon-Polariton induziert einen schwingenden Dipol in das Molekül. Durch eine RAMAN-aktive Schwingung des Moleküls ändert sich die Polarisierbarkeit in der Frequenz der Schwingung.<sup>[15]</sup> Das RAMAN-gestreute Photon mit einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v$ , was dadurch entsteht, ist weiterhin in Resonanz mit dem Plasmon-Polariton des Nanopartikels, wodurch die zweite Verstärkung auftritt.<sup>[26]</sup> Diese Verstärkungen gehen multiplikativ in den Verstärkungsfaktor des SER-Signals  $\rho_{SERS}$  ein. Dieser ist definiert nach Gl. (16) über die Intensität der normalen RAMAN-Streuung eines Moleküls  $I_{Raman}$  und der Intensität der SER-Streuung eines Moleküls  $I_{SERS}$  definiert.<sup>[26]</sup>

$$\rho_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} \quad (16)$$

Da die Intensität eines Dipolstrahlers quadratisch mit der elektrischen Feldstärke zusammenhängt, ist der Verstärkungsfaktor aufgrund der doppelten Verstärkung näherungsweise proportional zu der vierten Potenz des lokalen Feldes  $E_{lokal}$  (s. Gl. (17)).<sup>[26]</sup>

$$\rho_{SERS}(\tilde{\nu}) = \frac{|E_{lokal}(\tilde{\nu}_0)|^2 \cdot |E_{lokal}(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v)|^2}{|E_0|^4} \approx \frac{|E_{lokal}(\tilde{\nu}_0)|^4}{|E_0|^4} \quad (17)$$

Wie Abb. 6 zeigt, ist die Extinktion der Nanopartikel leicht verschoben zum SERS-Verstärkungsfaktor, wenn sie gegen die Wellenlänge aufgetragen werden. Der Grund hierfür ist in Gl. (17) gezeigt. Bei der ersten Verstärkung wird das lokale Feld  $E_{lokal}$  bei einer Wellenzahl

von  $\tilde{\nu}_0$  verstärkt, die zweite Verstärkung erfolgt jedoch bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v$ . Dementsprechend wird eine optimale Verstärkung erzielt, wenn das Maximum der Extinktionskurve zwischen der Wellenzahl des einstrahlenden Lichtes und des RAMAN-gestreuten Lichtes liegt.<sup>[25,26]</sup> Dadurch liegt sowohl die  $\tilde{\nu}_0$  als auch  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v$  auf der Resonanzkurve der Plasmonenanregung bzw. der Extinktionskurve. Wie stark die Kurven zueinander verschoben sind, richtet sich nach der Wellenzahl des betrachteten SER-Signals.<sup>[26]</sup>

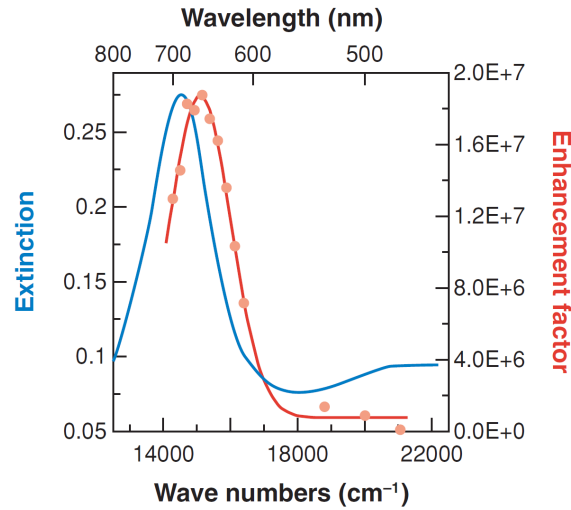


Abbildung 6: Beispiel einer Extinktionskurve von plasmonischen Nanopartikeln und deren Verstärkungsfaktor in SERS.<sup>[26]</sup>

SERS ist eine Grenzflächen-sensitive Methode. Durch den starken Abfall des lokalen Feldes mit dem Abstand  $r$  zum Nanopartikel (s. Gl. (18)) und der Proportionalität des Verstärkungsfaktors mit der vierten Potenz des lokalen Feldes (s. Gl. (17)), ergibt sich die Abhängigkeit, die in Gl. (19) gezeigt ist.<sup>[33]</sup>

$$E_{\text{lokal}} \propto r^{-3} \quad (18)$$

Da der Verstärkungsfaktor proportional zu  $r^{-12}$  ist, werden nur Moleküle, die einen Abstand bis etwa 10 nm zu dem Nanopartikel besitzen, verstärkt.<sup>[25]</sup>

$$\rho_{\text{SERS}}(r) \propto r^{-12} \quad (19)$$

Bis zu diesem Punkt wurde von nur einem Nanopartikel ausgegangen, der das SER-Signal verstärkt. Es kann jedoch eine deutlich höhere Verstärkung erzielt werden, wenn eine Vielzahl an Nanopartikeln verwendet wird. Dabei ist die Erhöhung des detektierten SER-Signals nicht nur durch die erhöhte Anzahl von Molekülen in der Nähe der Partikel zu erklären. Die Anordnung der Partikel ist entscheidend, da die Feldverstärkung zwischen zwei Nanopartikeln um Größenordnungen höher ist als die Verstärkung nur eines Partikels. Diese besonders aktiven Stellen auf dem Substrat werden *hot spots* genannt.<sup>[25]</sup> Idealerweise wird die Anzahl der *hot spots* erhöht, indem die Oberfläche mit einer Submonolage von Nanopartikeln bzw. einer gleichmäßigen Rauigkeit überzogen ist. Dadurch wird eine höhere Verstärkung in einem breiterem Spektralbereich erhalten.<sup>[25]</sup>

### Optimierung von SERS und Interpretation von SER-Spektren

Der Verstärkungsfaktor von SERS-Substraten zeigt immer ein Maximum bei einer bestimmten Wellenlänge, welcher von den besprochenen Faktoren abhängt. Folglich lohnt es sich, diese Faktoren auf die Wellenlänge des einstrahlenden Laserlichtes abzustimmen. Demnach sollte für eine Laserwellenlänge von 532 nm eine Silberoberfläche oder Silbernanopartikel verwendet werden. Die Nanopartikel bzw. die Oberflächenrauigkeiten sollten im Vergleich zu Messungen mit roten Lasern größer sein. Die Oberfläche sollte zusätzlich gleichmäßig angeraut bzw. gleichmäßig mit Nanopartikeln bedeckt sein. Die optimale Größe und Form für die Oberflächenrauigkeit bzw. Nanopartikel ist jedoch auch abhängig von dem Medium, in dem gemessen werden soll. Meist bieten sich unregelmäßige Formen an, da diese zu einer höheren Verstärkung in einem breiterem Wellenzahlbereich führen.

Die Interpretation von SER-Spektren ist meist komplizierter als in der klassischen RAMAN-Spektroskopie, allerdings können auch zusätzliche Informationen erhalten werden.<sup>[25]</sup> SER-Spektren von Adsorbaten enthalten in der Regel mehr Signale als ein RAMAN-Spektrum des Moleküls in Lösung. Es kommt zu einem Symmetriebruch durch die Bindung des Adsorbates zur Oberfläche. Eine geringere Symmetrie führt zu mehr nicht-entarteten Schwingungen, was wiederum zu mehr Signalen im Spektrum führt. Allerdings muss bei SERS eine weitere Aus-

wahlregel beachtet werden. Die Polarisierbarkeit muss sich analog zur RAMAN-Spektroskopie während der Schwingung ändern, hinzu kommt die Einschränkung, dass sich diese senkrecht zur Oberfläche ändern muss. Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit parallel zur Oberfläche ändert, sind nicht oder nur schwach zu beobachten. Die zusätzliche Auswahlregel eröffnet die Möglichkeit, die Orientierung des Adsorbats auf der Oberfläche zu bestimmen. Am Beispiel von Pyridin wird die  $\nu_1$ -Schwingung betrachtet, die der Ringatmungsschwingung zugeordnet wird. Bei dieser Schwingung ändert sich die Polarisierbarkeit in der Ringebene. Steht das Pyridin, wie in Abbildung 7 gezeigt, senkrecht auf der Oberfläche und ist über den Stickstoff an die Oberfläche gebunden, wird ein starkes Signal für diese Schwingung detektiert. Wird von einem liegenden Pyridinmolekül ausgegangen, kann die  $\nu_1$ -Schwingung nicht durch SERS verstärkt werden, wodurch nur wenig bis kein Signal zu beobachten ist.<sup>[34]</sup>

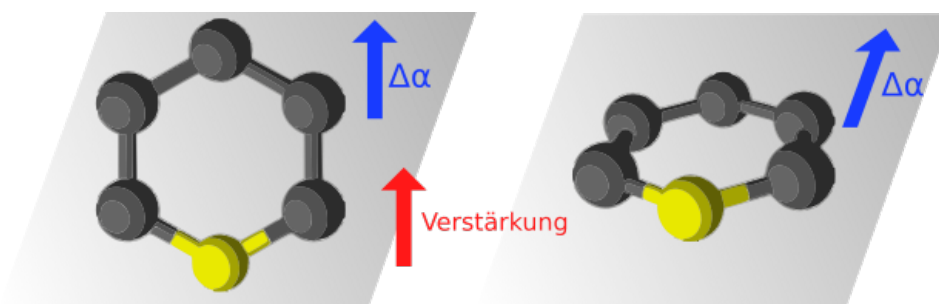


Abbildung 7: Beispiel zur Auswahlregel bei SERS: stehendes (links) und liegendes (rechts) Pyridin auf einer plasmonischen Oberfläche. Betrachtet wird die  $\nu_1$ -Schwingung.

SERS kann nicht ohne Probleme in jedem System angewendet werden. Ein Kontakt mit dem plasmonischen Material lässt sich bis auf wenige Ausnahmen nicht vermeiden.<sup>[31,35]</sup> Dadurch können Reaktionen oder Wechselwirkungen zwischen dem Metall und anderen Bestandteilen des untersuchten Systems auftreten. Zum einen kann das plasmonische Metall mit dem Oberflächenmaterial oder dem Analyten reagieren. In diesem Fall sind photochemische Reaktionen zu berücksichtigen, da unter Einstrahlung hoher Lichtintensitäten gemessen wird. Weiterhin können durch spezifische Adsorption an das plasmonische Metall Fremdsignale im SER-Spektrum entstehen, die die Interpretation der Daten erschweren. Ein Kontakt des zu untersuchenden Systems mit dem plasmonischen Material führt oft zur Änderung des Systems. Umgangen werden kann dieses Problem, wenn das Substrat selbst aus dem

plasmonischen Material besteht, wie es bei SERS üblich ist, was jedoch die Anwendung von SERS auf hauptsächlich drei Metalle einschränkt. Eine andere Möglichkeit stellt die von Tian *et al.* entwickelte Methode der hüllenisierten Nanopartikel verstärkten RAMAN-Spektroskopie (*shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy, SHINERS*) dar.<sup>[36]</sup> Bei dieser Weiterentwicklung von SERS liegt das plasmonische Metall als Nanopartikel vor, der mit einer isolierenden, inerten, dünnen Hülle umzogen ist, sodass Wechselwirkungen mit dem zu untersuchenden System auszuschließen sind. Eine genauere Beschreibung ist in Kapitel 2.1.4 zu finden.

### 2.1.2 Untergrund in SERS

Wie bereits in Kapitel 2.1 kurz angesprochen wurde, wird in der RAMAN-Spektroskopie oft ein breiter und teils sehr intensiver Untergrund gemessen, der zu Teilen auf Photolumineszenz zurückzuführen ist. Dieser verschlechtert das Signal-Rausch-Verhältnis und kann dazu führen, dass kein Signal erhalten werden kann. Letzteres beruht meist auf photolumineszierende Analyte. In SERS ist der Untergrund von besonderer Bedeutung, da er von mehr Faktoren abhängt als in der klassischen RAMAN-Spektroskopie und zur Verzerrung der Signale führen kann.

Im Allgemeinen erstreckt sich der Untergrund über den gesamten Wellenzahlbereich eines Spektrums und ist weitgehend strukturlos.<sup>[17,37,38]</sup> Obwohl an SERS seit etwa 40 Jahren geforscht wird und die RAMAN-Spektroskopie seit 1928 bekannt ist, konnten die Ursachen der Entstehung des Untergrunds nicht vollständig aufgeklärt werden.<sup>[11,17,21,39]</sup> In SERS können die Bestandteile grob in zwei Gruppen unterteilt werden: jene, die vom Verstärkungsfaktor abhängig sind und solche, die es nicht sind.<sup>[40]</sup> Zur ersten Gruppe gehört die Photolumineszenz des plasmonischen Metalls, da durch die lokalisierten plasmonischen Resonanzen neben der RAMAN-Streuung auch die Photolumineszenz verstärkt wird.<sup>[40]</sup> Dementsprechend ist der Untergrund auch von der Form und Struktur des plasmonischen Metalls abhängig, da diese die Plasmonenresonanzfrequenz und damit den Verstärkungsfaktor beeinflussen.<sup>[17]</sup> Zudem scheint die Anwesenheit von Adsorbaten mit dem Untergrund verknüpft zu sein, da keine hohen Adsorbat-Signale ohne hohen Untergrund gemessen werden können (vgl. Abb. 8).<sup>[37,39]</sup>

Aktuell beschäftigen sich Lin *et al.* mit dem Zusammenhang zwischen Adsorbat-Signalen und Untergrund in SERS.<sup>[40]</sup>

Die in Abbildung 8 gezeigten Spektren zeigen unterschiedliche Nanogoldstäbchen, auf denen ein RAMAN-aktiver Farbstoff adsorbiert ist. Je nach Form der Stäbchen besitzen diese unterschiedliche lokalisierte plasmonische Resonanzen und dementsprechend unterschiedliche Fluoreszenz, sodass der Untergrund in jedem Spektrum anders aussieht, obwohl jede Stelle chemisch gleich ist. Hier wird der Zusammenhang zwischen hohem Probensignal und hohem Untergrund deutlich. Wird das Spektrum durch einfache Substraktion des Untergrunds (vgl. Abb. 8 b) korrigiert, werden im Vergleich zum RAMAN-Spektrum (s. blaue Linie in Abb. 8) verformte Spektren erhalten. Die Verformung zeigt sich in unterschiedlichen relativen Signalintensitäten im Vergleich der Spektren untereinander, was auch *plasmonic spectral shaping effect* (PSSE) genannt wird.

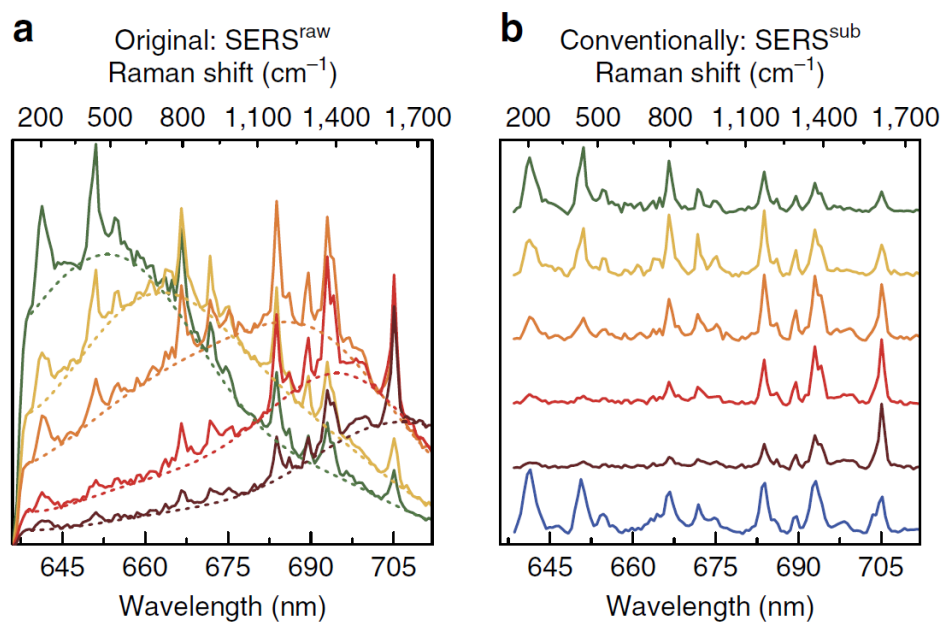


Abbildung 8: SERS an verschiedenen Nanogoldstäben mit adsorbiertem Malachitgrünisothiocyanat. Rohspektren (durchgezogene Linie) mit Untergrundanpassung (gestrichelte Linie) (a) und nach Substraktion des Untergrunds mit (blaue Linie) klassisches RAMAN-Spektrum (b).<sup>[40]</sup>

Lin *et al.* zeigen, wie Spektren entzerrt werden können. Sie gehen in diesem Fall davon aus, dass der Untergrund hauptsächlich durch Fluoreszenz zustande kommt und vernachlässigen alle anderen Beiträge. Diese Entscheidung begründen sie mit der Ähnlichkeit des Untergrunds mit dem Photolumineszenzspektrum der einzelnen Nanogoldröhrchen. Sie verwenden Gleichung (20) um die Spektren in Abb. 9 zu erhalten.<sup>[40]</sup>

$$I_{SERS,korrigiert} = \frac{(I_{SERS,gesamt} - I_{Untergrund}) \cdot I_{PL,bulk}}{I_{Untergrund}} \quad (20)$$

Die korrigierte Intensität der SERS-Spektren  $I_{SERS,korrigiert}$  wird erhalten, wenn man von den Rohdaten  $I_{SERS,gesamt}$  den Untergrund  $I_{Untergrund}$  abzieht und zusätzlich durch den Untergrund teilt. Da sowohl die Photolumineszenz als auch die Signale des Farbstoffes von der Verstärkung anhängen und davon ausgegangen wird, dass der Untergrund der Photolumineszenz entspricht, sollte die Intensität der Photolumineszenz proportional zur Signalstärke sein. Durch Substraktion des Spektrums durch den Untergrund sollte demnach der Unterschied der Verstärkung bei verschiedenen Wellenzahlen ausgeglichen werden, sodass der PSSE herausgerechnet wird. Zur besseren Vergleichbarkeit zu anderen SERS-Messungen am selben System wird mit der *bulk*-Photolumineszenz vom plasmonischen Metall  $I_{PL,bulk}$  multipliziert. Das Ergebnis der Korrektur nach Lin *et al.* ist in Abb. 9 dargestellt und zeigt eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu Abb 8 b.

Üblicherweise wird in der Literatur der Untergrund nur subtrahiert und nicht weiter diskutiert, wobei zum Teil eine Angabe zur Untergrundsubtraktion fehlt.<sup>[41–45]</sup> Aus dem PSSE ergibt sich dabei jedoch ein Problem bei der Interpretation von SERS-Spektren, insbesondere bei quantitativen Betrachtungen, aber auch wenn Peakverhältnisse verglichen oder eine Änderung des Peakintegrals diskutiert wird. In dieser Dissertation werden elektrochemische SER-Messungen durchgeführt, wobei der Untergrund und damit auch die Intensität der Signale im Spektrum vom Elektrodenpotential abhängen können. Diese Beeinflussung ist bereits literaturbekannt.<sup>[46]</sup> Die Korrektur von Lin *et al.*, die aufgrund ortsabhängiger Unterschiede der Plasmonen angewendet wird, soll in dieser Arbeit auf die Variation der Gesamtintensität durch Potentialänderung im System herausrechnen. Eine genaue Erläuterung, warum und wie dieses Verfahren angewendet wird, ist in Kapitel 4.2.2 ab S. 80 gezeigt.



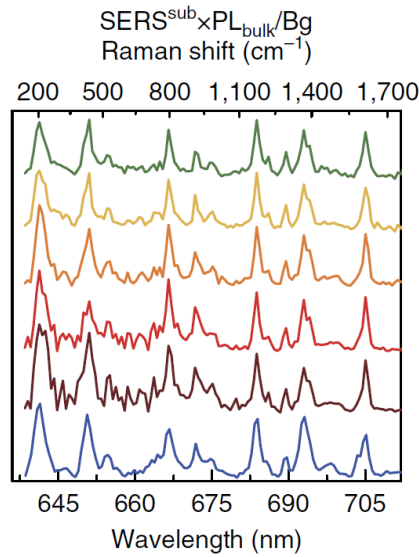


Abbildung 9: Korrigierte SER-Spektren an verschiedenen Nanogoldstäben mit adsorbiertem Malachitgrünisothiocyanat und RAMAN-Spektrum von Malachitgrünisothiocyanat als Feststoff (blau).<sup>[40]</sup>

### Untergrundanpassung

*Adaptive iteratively reweighted penalized least squares* (airPLS) werden verwendet, um den Untergrund unter RAMAN-Spektren anzupassen.<sup>[47]</sup>

Zunächst wird ein Teil der Methode, die gewichteten Fehlerquadrate (*penalized least squares*, PLS) betrachtet. Wie in Gl. (21) gezeigt ist, werden zwei verschiedene Fehlerquadrate betrachtet, die mit dem Faktor  $\gamma$  gewichtet sind.<sup>[47]</sup>

$$Q_A = F + \gamma R \quad (21)$$

Die Rauigkeit  $R$  der angepassten Werte wird durch das Fehlerquadrat eines angepassten  $z_i$ -Wertes und dem vorherigen  $z_{i-1}$ -Wert beschrieben (s. Gl. (22)).<sup>[47]</sup> Dabei steht  $m$  für die Anzahl der Datenpunkte.

$$R = \sum_{i=2}^m (z_i - z_{i-1})^2 = \sum_{i=1}^m (\Delta z_i)^2 \quad (22)$$

Der Wert  $Q_A$  gibt die Qualität der Anpassung an und soll minimiert werden.  $F$  ist das

Fehlerquadrat der Unterschiede zwischen den Daten, in diesem Fall der Intensität  $I$ , und des angepassten Wertes  $z$  (s. Gl. (23)).<sup>[47]</sup>

$$F = \sum_{i=1}^m w_i (I_i - z_i)^2 \quad (23)$$

Demnach bestimmt der Gewichtungsfaktor  $\gamma$  in Gl. (21) die Rauigkeit der angepassten Daten. Ein kleines  $\gamma$  erzeugt eine Anpassung, die die Messdaten möglichst genau wiedergibt, wobei ein großes  $\gamma$  die angepasste Kurve glättet. Der Gewichtungsfaktor  $w_i$  ist Teil der iterativen Anpassung der Gewichtung (*adaptive iteratively reweighted, air*). Durch die Iterationen der Anpassung wird für  $I$ -Werte, die Teil eines Schwingungssignals im Spektrum sind,  $w_i$  auf null gesetzt, sodass keine Anpassung der Signale, sondern nur die Anpassung des Untergrunds erfolgt. Zusätzlich werden die ermittelten  $z$ -Werte mit jeder Iteration optimiert.

### 2.1.3 Modellsystem bei SERS: Pyridin adsorbiert auf Silber

Der verstärkende Effekt in SERS wurde erstmals an adsorbierten Pyridin auf rauen Silberoberflächen entdeckt, wodurch dieses System zum Modellsystem in SERS geworden ist.<sup>[23]</sup> Seitdem wurden viele plasmonisch verstärkte RAMAN-Untersuchungen daran durchgeführt.<sup>[41,42,48,49]</sup> Auch neue RAMAN-Methoden, wie z.B. SHINERS werden daran getestet.<sup>[50]</sup> In elektrochemischen Untersuchungen wird die Desorption von Pyridin durch Anlegen eines Potentials beobachtet.<sup>[51–53]</sup> Die Pyridindesorption erfolgt reversibel und das Molekül besitzt einen relativ großen Streuquerschnitt, wodurch sich dieses System für elektrochemische SERS-Untersuchungen gut eignet. Die intensivsten Schwingungen von Pyridin sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Schwingungen von Pyridin.<sup>[54,55]</sup>

Schwingung	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Intensität
Ringatmungsschwingung $\nu_1$	993	sehr stark
Ringdeformationsschwingung $\nu_{12}$	1032	sehr stark

Während der Ringatmungsschwingung entfernen sich alle Atome eines Pyridins symmetrisch vom Schwerpunkt, woraufhin sie sich wieder symmetrisch annähern. Die Ringdeformationsschwingung beschreibt das symmetrische Schwingen von drei Kohlenstoffatomen in das Zentrum des Moleküls während die restlichen drei Atome nach außen schwingen und umgekehrt.<sup>[56]</sup> In Abb. 10 sind die genannten Schwingungen grafisch dargestellt.

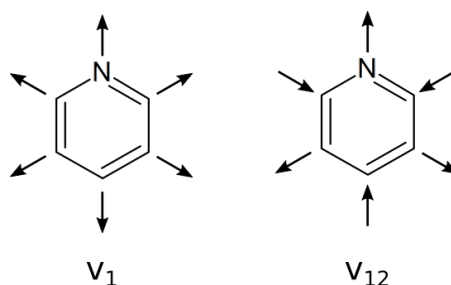


Abbildung 10: Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  und Ringdeformationsschwingung  $\nu_{12}$  des Pyridins.

#### 2.1.4 Shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy (SHINERS)

Die *shell-isolated nanoparticle enhanced RAMAN spectroscopy* (SHINERS) wurde 2010 von Tian *et al.* vorgestellt.<sup>[1,31]</sup> Sie stellt eine Weiterentwicklung der gängigen SERS dar. Die Signalverstärkung erfolgt wie bei SERS über plasmonische Metalle. Reaktionen oder Degradation dieser Metalle werden durch eine inerte Hülle verhindert. Damit ist SHINERS im Gegensatz zu SERS universell in jedem System anwendbar, solange das plasmonische Metall und die Hülle an das System angepasst werden. Im Folgenden werden weitere Vorteile von SHINERS erörtert.

Neben der universellen Anwendbarkeit ist die Lagerung and Anwendung der *shell-isolated nanoparticles* (SHINs) leichter als die von ungeschützten Nanopartikeln. Durch die inerte Hülle werden die Agglomeration der Nanopartikel vermindert und Oxidation verhindert. Eine Oxidation des plasmonischen Materials führt zum Verlust der plasmonischen Eigenschaften. Dementsprechend sind SHINs stabiler und somit länger haltbar als nicht-umhüllte Nanopartikel.<sup>[36]</sup> Silbernanopartikelkolloide benötigen in der Regel eine Zugabe von Stabilisatoren um längere Zeit haltbar zu sein, wohingegen SHINs ohne Änderung ihrer Eigenschaften einige Monate gelagert werden können.<sup>[36]</sup> Die inerte Hülle verhindert zudem Reaktionen

und Wechselwirkungen zwischen dem plasmonischen Metall und dem Analyten, wodurch Messartefakte verhindert werden. Der größte Nachteil der Hülle besteht darin, dass die Verstärkung deutlich verringert wird. Durch die starke Abhängigkeit der Verstärkung vom Abstand zum plasmonischen Material (vgl. Gl. (19) auf S. 16) ist der Verstärkungsfaktor von SHINERS im Vergleich zu SERS deutlich geringer. Ein kritischer Faktor ist die Hüllendicke. Eine dickere Hülle führt zu einer deutlichen Abnahme der Verstärkung, allerdings sind Löcher in sehr dünnen Hüllen schwer zu vermeiden. Idealerweise werden durchgängige, wenige Nanometer dicke Schichten aus z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  verwendet.<sup>[31]</sup>

Da zum Messen von SHINERS nur das Auftragen von SHINs auf beliebige Materialien und das Messen eines RAMAN-Spektrums nötig sind, ist diese Methode in der Durchführung meist einfacher als andere oberflächensensitive Messmethoden. Besonders in der Anwendung in der Elektrochemie zeigt SHINERS deutliche Vorteile gegenüber der Oberflächen-verstärkten IR-Absorptionsspektroskopie (*surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*, SEIRAS). Wenn Elektrodenoberflächen in-situ in elektrochemischen Zellen untersucht werden, ist der Anspruch an die Messzelle bei SHINERS gering. Man benötigt nur ein Fenster oberhalb der zu untersuchenden Elektrode, wohingegen bei SEIRAS eine sehr dünne Schicht des Elektrodenmaterials auf einen ATR-Kristall oder ein Prisma aufgebracht werden muss. Andere oberflächensensitive Methoden können nur im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, was die in-situ Anwendung in elektrochemischen Zellen mit Flüssigelektrolyt fast unmöglich macht.

Wird die Abstandsabhängigkeit der Verstärkung der Nanopartikel betrachtet (vgl. Gl. (19)), wird klar, dass eine dichte Monolage an SHINs ideal zur Verstärkung des Signals bei SHINERS beiträgt. Überlicherweise werden die SHINs allerdings als Dispersion aufgetropft und die flüssige Phase verdampft. Diese Methode führt meist zu einer sehr inhomogenen Verteilung der SHINs, welche die Suche nach einer Stelle mit geeignet hohem Signal erschwert. Hierzu werden mehrere Auftragungsmethoden in Kapitel 4.1 ab Seite 62 vorgestellt.

## 2.2 Lithiumionen-Batterien

Lithiumionen-Batterien finden eine breite Anwendung in der mobilen Unterhaltungselektronik, aber auch zunehmend in der Elektromobilität, z.B. in E-Bikes und Hybridfahrzeugen.<sup>[57]</sup> Ein Grund für die hohe Verbreitung in der mobilen Anwendung ist eine vergleichsweise hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichte im Vergleich zu Nickelmetallhydrid- (Li-MH), Nickelcadmium- (Ni-Cd) und Bleibatterien, was in Abb. 11 dargestellt ist.

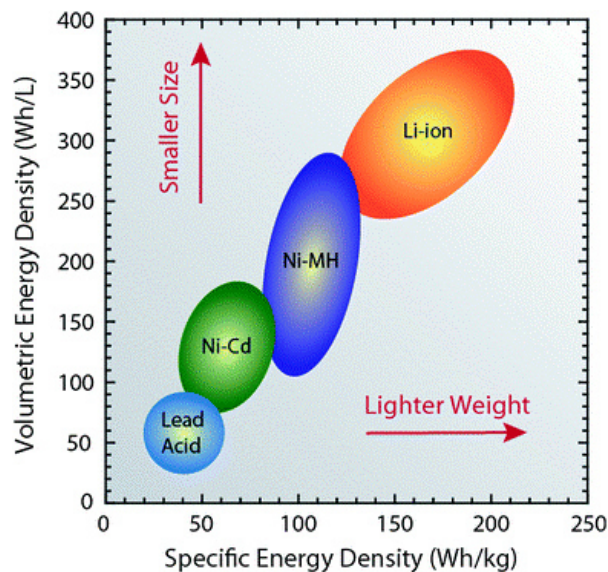


Abbildung 11: Auftragung der volumetrische Energiedichte gegen spezifische Energiedichte von verschiedenen Batterietypen und Superkondensatoren.<sup>[58]</sup>

Theoretisch wären höhere Energiedichten mit Lithium-Sauerstoff-Batterien möglich, allerdings konnten diese noch nicht mit einer entsprechend hohen Zyklenstabilität praktisch umgesetzt werden.<sup>[59]</sup>

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithiumionen-Batterien

Eine Lithiumionen-Batterie besteht, wie in Abb. 12 gezeigt, aus einer Anode und Kathode, die jeweils Lithiumionen und Elektronen aufnehmen können und auf Stromabnehmern aufgebracht sind, einem Separator und dem Elektrolyten. Der Separator sorgt für den nötigen räumlichen Abstand zwischen den Elektroden, sodass diese keinen Kurzschluss verursachen

können. Dadurch dass dieser mit Elektrolyt getränkt ist, ist ein Lithiumionen-Transport zwischen den Elektroden gewährleistet.

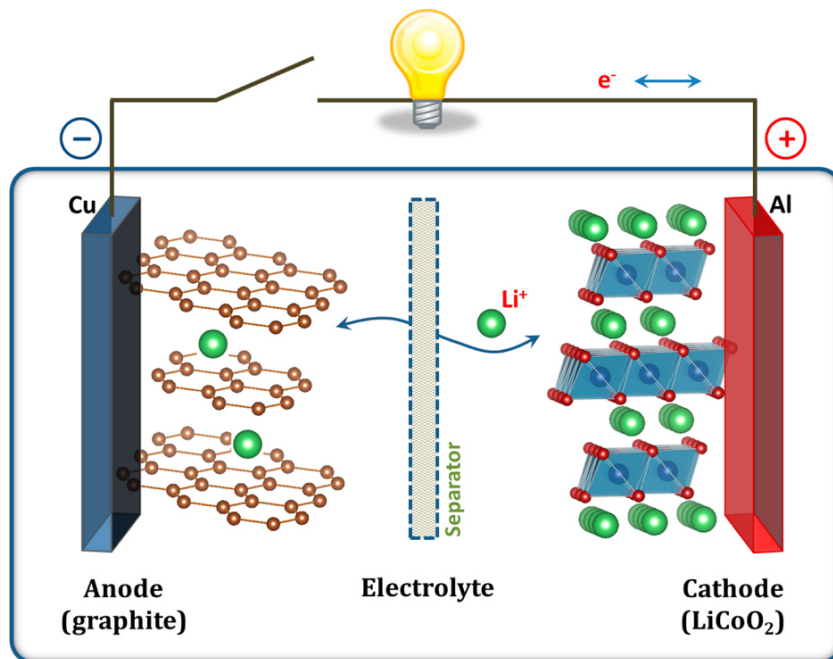
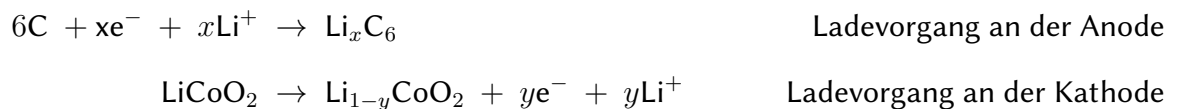


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Lithiumionen-Batterie.<sup>[60]</sup>

Als Anodenmaterial wird üblicherweise Graphit verwendet. Dieses hat eine hohe gravimetrische Energiedichte, ist einfach herzustellen, in ausreichender Menge vorhanden und vergleichsweise günstig im Einkauf.<sup>[61]</sup> Die Kathode besteht üblicherweise aus einem Übergangsmetalloxid, welches die Einlagerung von Li zulässt. In früheren Lithiumionen-Batterien war Titandisulfid (TiS<sub>2</sub>) ein gängiges Kathodenmaterial, welches allerdings von den Übergangsmetalloxiden - im Besonderen von Lithiumcobaltoxid (LiCoO<sub>2</sub>) - abgelöst wurde.<sup>[62,63]</sup> Die oxidischen Kathodenmaterialien besitzen in der Regel ein höheres Elektrodenpotential, wodurch eine höhere Zellspannung erreicht werden kann.<sup>[63]</sup> Als Elektrolyte werden vor allem Carbonatgemische verwendet, in denen Lithiumsalze gelöst sind.<sup>[64]</sup> Es werden polar, aprotische Carbonate, wie z.B. Ethylencarbonat, Proylencarbonat, Dimethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat, eingesetzt.<sup>[64]</sup> Diese können die Lithiumionen durch die enthaltenen Sauerstoffatome koordinieren, wodurch sich Lithiumsalze, wie z.B. LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> oder LiSO<sub>3</sub>F gut in ihnen lösen. Carbonat-basierte Elektrolyte weisen in der Regel relativ

hohe ionische Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  auf.<sup>[57]</sup> Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten spielt eine große Rolle für die Langlebigkeit der Zelle.<sup>[3]</sup> Meist sind zusätzliche Additive im Elektrolyten enthalten (z.B. Lithium-bis(oxolato)borat), die die Zyklenstabilität erhöhen. Genauer zum Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Langlebigkeit der Batterie wird im Kapitel 2.2.2 ab Seite 29 erläutert. Der Separator besteht aus chemisch inerten, porösen Membranen, häufig gefertigt aus z.B. Polyethylen oder Polypropylen, deren Poren mit Elektrolyt gefüllt sind.<sup>[57]</sup>

In Abb. 12 ist ebenfalls die Funktionsweise von Lithiumionen-Batterien angedeutet. Durch Anlegen einer Überspannung werden im Ladevorgang Lithiumionen aus der Kathode deinterkaliert, durch den Elektrolyten transportiert und in die Anode interkaliert. Für die entsprechenden Reaktionen an den Beispielmateriale Graphit (Anode) und Lithiumcobaltoxid (Kathode) ergeben sich die Reaktionsgleichungen in Schema 1.<sup>[57]</sup>



Schema 1: *Reaktionen in einer Lithiumionen-Batterie während des Ladevorgangs an einer Graphit-Anode (oben) und einer Lithiumcobaltoxid-Kathode (unten).*

Die Deinterkalation der Lithiumionen aus  $\text{LiCoO}_2$  kann nur bis maximal zu einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  erfolgen, ohne dass das Material irreversibel verändert wird.<sup>[60]</sup> Demnach gilt  $0 \leq y \leq 0.5$ . Im Fall von Graphit gilt  $0 \leq x \leq 1$ , es kann maximal ein Lithiumion pro sechs Kohlenstoffatomen interkaliert werden.<sup>[60]</sup> Es ist zu beachten, dass das Lithium sowohl im Elektrolyten als auch interkaliert ionisch vorliegt. Die Oxidationsstufe des Lithiums bleibt unverändert, wohingegen das Graphit bzw. das  $\text{LiCoO}_2$  während der Interkalation reduziert wird.<sup>[60]</sup> Beim Entladevorgang laufen die jeweils umgekehrten Reaktionen ab, sodass Lithiumionen aus Graphit deinterkalieren und in Lithiumcobaltoxid interkalieren. Bei diesem Prozess wird Energie frei, die zum Betrieb von elektrischen Geräten genutzt werden kann.

Beim ersten Laden einer Lithiumionen-Batterie wird an der Anode Elektrolyt zersetzt, wodurch idealerweise eine sehr dünne Schicht entsteht, die eine weitere Zersetzung verhindert. Diese Schicht wird allgemein als Festelektrolyt-Interphase (*solid electrolyte interphase*, SEI) bezeichnet.

### 2.2.2 Festelektrolyt-Interphase

Die SEI kann als Schutzschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten gesehen werden. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität des Elektrolyten gegenüber den Elektrodenmaterialien, bei Anlegen des Deinterkalationspotentials, wird der Elektrolyt beim ersten Laden der Batterie an der Grenzfläche zur Elektrode zersetzt. Im Idealfall ist die SEI dünn, lithiumionenleitend und elektronisch isolierend, aufgrund dessen verhindert die SEI eine weitere Zersetzung des Elektrolyten und ermöglicht gleichzeitig einen Transport der Lithiumionen zum Aktivmaterial.<sup>[61]</sup> Idealerweise streifen die Lithiumionen bei Eintritt in die SEI ihre Solvathülle ab, wodurch die Interkalation von solvatisierten Lithiumionen und damit die Kointerkalation von Solvatmolekülen verhindert wird. Diese Kointerkalation würde eine irreversible Aufweitung (Exfoliation) oder Ablösung der Graphitschichten als Folge haben.<sup>[61,65]</sup> In realen Systemen finden jedoch auch nach der SEI-Bildung noch Zersetzungsreaktionen statt, welche zur Alterung der Zelle beitragen und deren Energiedichte verringern.<sup>[61]</sup> Die SEI ist demnach ein entscheidender Faktor für die Zyklenstabilität der Batterie. Ihre Zusammensetzung hängt vom verwendeten Elektrolyten ab und ist meist ein inhomogenes Gemisch aus unterschiedlichen organischen und anorganischen Zersetzungsprodukten der Solvensmoleküle und des Leitsalzes.<sup>[61]</sup>

#### Aufbau der SEI

Die SEI besteht aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen (vgl. Abb.13). Die innere Schicht, die direkt auf der Elektrodenoberfläche aufliegt, besteht vorrangig aus anorganischen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und die äußere Schicht ist weicher und organisch.<sup>[66–68]</sup> Die genaue Zusammensetzung hängt dabei von der Art der Elektrode und



der Zusammensetzung des Elektrolyten ab.<sup>[61]</sup> Die hier beschriebene Zusammensetzung der SEI bezieht sich auf Carbonatelektrolyte mit Lithiumhexafluorphosphat als Leitsalz. Die innere Schicht besteht demnach, wie in Abb. 13 gezeigt, vorrangig aus Lithiumoxid, Lithiumfluorid und Lithiumcarbonat.<sup>[69,70]</sup> Polymere und Semicarbonate bilden die äußere, organische Schicht.<sup>[69,70]</sup>

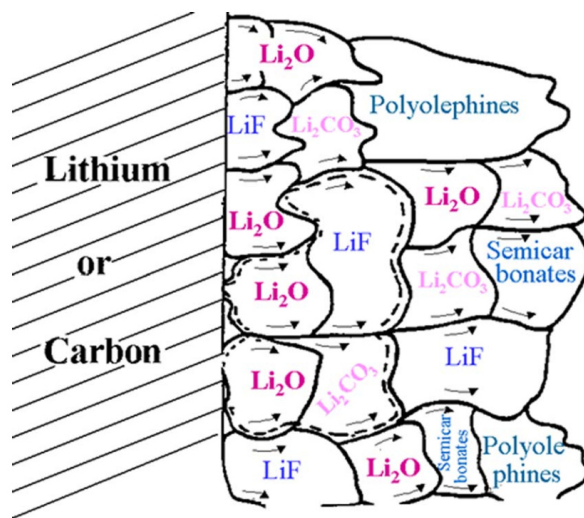


Abbildung 13: Mosaikartige Zusammensetzung der SEI.<sup>[69]</sup>

In Abb. 14 ist eine mosaikartige Struktur der SEI gezeigt. Die genaue Struktur und Dicke der SEI hängt stark vom gewählten System und Bildungsverfahren der SEI ab.<sup>[61,68,71]</sup> In dem Beispiel aus Abb. 14 wurde die SEI mittels Cyclovoltammetrie mit niedriger Scanrate auf einer Glaskohlenstoffelektrode mit Carbonatelektrolyten durchgeführt.<sup>[72]</sup> In diesem Fall ist die härtere, innere Schicht mit einer Dicke von 30 bis 50 Nanometern deutlich dünner als die weiche äußere Schicht mit einem bis zwei Mikrometern.<sup>[72]</sup> Die Ergebnisse von Kranz *et al.* deuteten stark daraufhin, dass die innere Schicht die passivierenden Eigenschaften der SEI bewirkt, wohingegen die äußere Schicht hochporös und von Elektrolyt getränkt ist.<sup>[72]</sup> Dementsprechend ist die innere Schicht entscheidend für die Langzeitstabilität der Batterie.

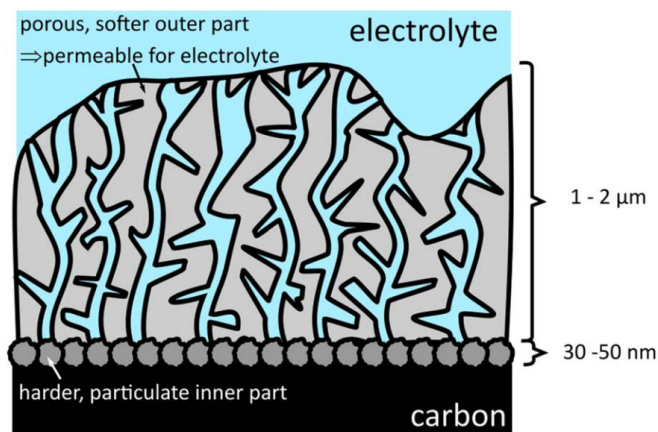


Abbildung 14: Dimensionen und struktureller Aufbau der SEI mit harter, resistiver innerer Schicht und poröser äußerer Schicht.<sup>[72]</sup>

### Entstehungsmechanismus und Zusammensetzung der SEI

Die Zusammensetzung der SEI in Lithium-Ionen-Batterien ist ein seit etwa 40 Jahren diskutiertes Thema.<sup>[73–75]</sup> Die Literatur, die seitdem veröffentlicht wurde, beschreibt meist unterschiedliche Bestandteile, weswegen in diesem Kapitel ausschließlich auf SEI-Bestandteile eingegangen wird, die bei in dieser Arbeit verwendeten System entstehen könnten. Dementsprechend handelt es sich um die Zersetzungsprodukte von  $\text{LiPF}_6$ , Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Dimethylcarbonat (DMC). Die Strukturen der Elektrolytbestandteile sind in Abb. 15 dargestellt.

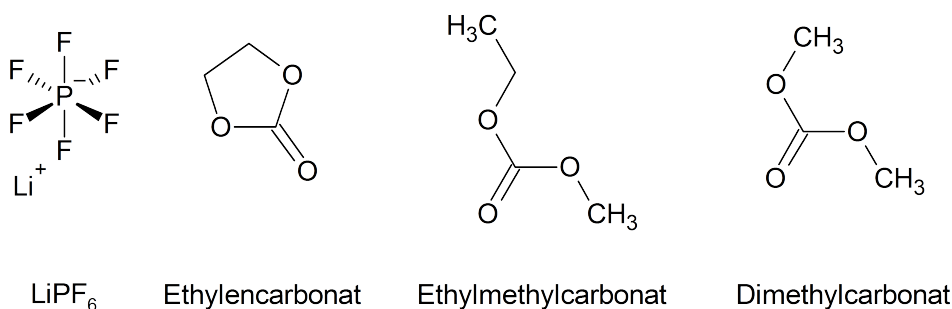
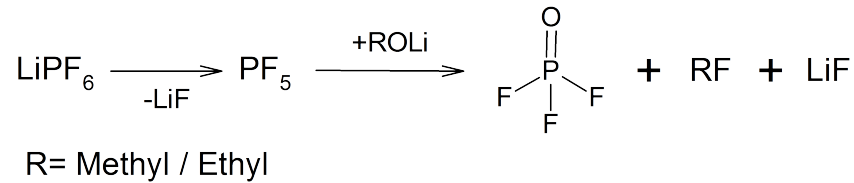


Abbildung 15: Bestandteile des verwendeten Elektrolyten.

Ein Bestandteil der inneren, anorganischen Schicht ist Lithiumfluorid.<sup>[76–78]</sup> Durch die Reaktion von fluorierten Anionen, wie z.B. Hexafluorophosphat, mit Wasserverunreinigungen entsteht Fluorwasserstoff, welches wiederum mit Semicarbonaten zu Lithiumfluorid reagieren

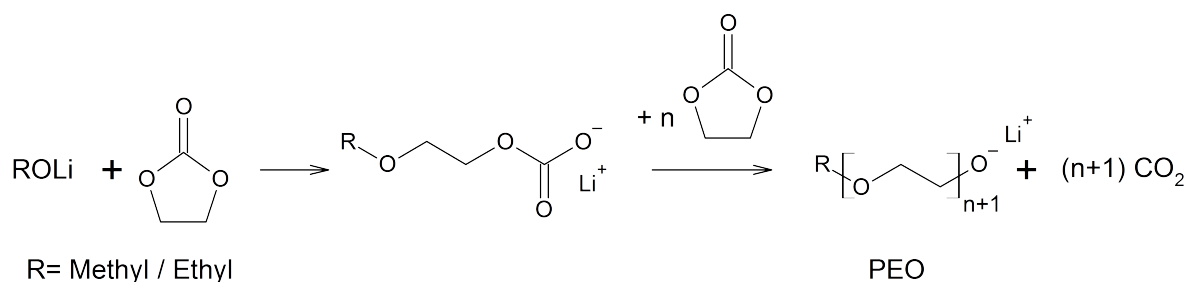
kann.<sup>[61]</sup> Gireaud *et al.* stellten eine mögliche Reaktion auf wie LiF auch ohne Wasserverunreinigung entstehen kann, was in Schema 2 gezeigt ist.<sup>[79]</sup> Die Entstehung des Lithiumalkanolats ROLi als Zersetzungsprodukt der Carbonate wird später in Schema 6 diskutiert.



Schema 2: Entstehung von LiF und PF<sub>3</sub>O ohne Wasserverunreinigung. Abgeändert von Gireaud *et al.*<sup>[79]</sup>

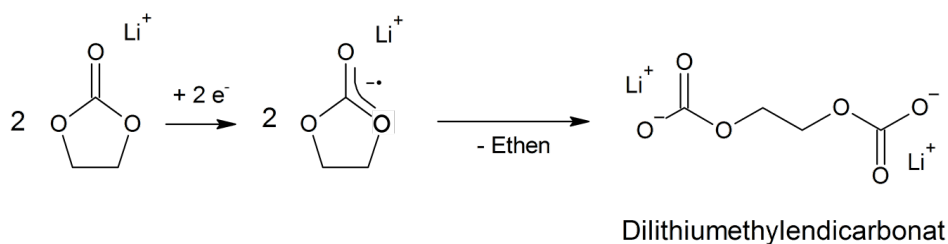
Lithiumcarbonat ist ein Bestandteil, der hauptsächlich dann auftritt, wenn Ethylencarbonat oder Propylencarbonat im Elektrolyten enthalten sind.<sup>[61,74,77,80,81]</sup> Es kann durch die Reaktion von Semicarbonaten mit Wasserverunreinigungen, Fluorwasserstoff und CO<sub>2</sub> entstehen. Dieses Zersetzungsprodukt bleibt in der Literatur umstritten.<sup>[61]</sup> Lithiumoxid konnte in mehreren Fällen in der SEI nachgewiesen werden, ist jedoch nicht immer vorhanden.<sup>[76,78,82,83]</sup> Ein weiterer Bestandteil, der durch Wasserverunreinigungen auftreten kann ist Lithiumhydroxid.<sup>[61,73,75,84,85]</sup>

Die weiche, äußere Schicht setzt sich aus organischen Zersetzungsprodukten zusammen. Durch die Polymerisierung der Carbonate kann Polyethylenoxid (PEO) entstehen (s. Schema 3).<sup>[61,76]</sup>



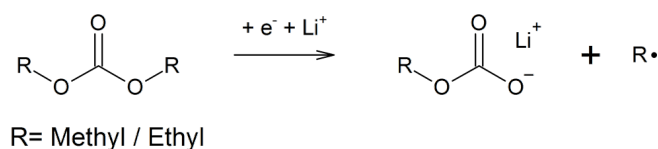
Schema 3: Entstehung von Polyethylenoxid (PEO). Abgeändert von Gireaud *et al.*<sup>[79]</sup>

Durch die Reduktion von Ethylencarbonat kann, wie in Schema 4 gezeigt, Dilithiummethylenedicarbonat (CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub> entstehen.<sup>[61,80,84,86–88]</sup>



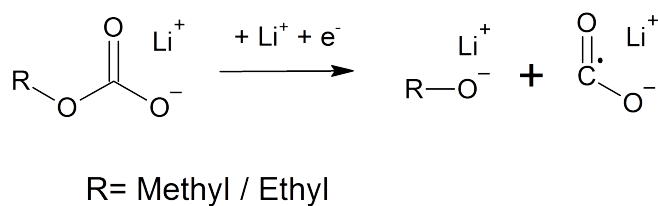
Schema 4: Reduktion von Ethylencarbonat zu Dilithiummethylenedicarbonat. Abgeändert von Xu et al.<sup>[89]</sup>

Neben dem Dicarbonat können auch Semicarbonate der Form  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  entstehen, was in Schema 5 gezeigt ist.<sup>[61,74,80,86,88,90]</sup>



Schema 5: Ein-Elektronen-Reduktion von Carbonaten zu Semicarbonaten. Abgeändert von Gireaud et al.<sup>[79]</sup>

Zudem können bei Ethylmethylcarbonat- und Dimethylcarbonat-haltigen Elektrolyten Lithiumalkanolate ( $\text{ROLi}$ ) als Zwischenprodukt entstehen, welches in Carbonaten löslich ist und weiter umgesetzt werden kann (s. Schema 6).<sup>[61,86,91–98]</sup> Die Löslichkeit dieses Produktes und vieler weiterer kurzkettiger Produkte kann die Ursache der porösen Struktur der äußeren SEI-Schicht darstellen.



Schema 6: Entstehung von Lithiumalkanolat. Abgeändert von Gireaud et al.<sup>[79]</sup>

Die Schwingungen dieser SEI-Spezies sind im Anhang ab Seite 150 aufgeführt.

## 2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist die meist genutzte Methode zur Bestimmung von Widerständen, Kapazitäten und Leitfähigkeiten in der Elektrotechnik und in der Untersuchung von elektrochemischen Systemen. Anhand einer Impedanzmessung an einem Lithium-Ionen-Akkumulator können sowohl der SEI-Widerstand, der Elektrolytwiderstand als auch die Kapazität der SEI bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie verwendet, um die beschriebenen intrinsischen Widerstände und Kapazitäten zu bestimmen, um daraus die Dicke der gebildeten SEI abzuschätzen (vgl. Gl. (43)). Die in diesem Kapitel gezeigten Formeln sind dem Buch „Impedance Spectroscopy“ von MacDonald und Barsoukov entnommen.<sup>[99]</sup>

Die Impedanz ist der Wechselstromwiderstand. Zur Messung eines Impedanzspektrums wird eine Wechselspannung  $U$  angelegt, die durch Gl. (24) beschrieben werden kann.

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (24)$$

Dabei beschreibt  $U_0$  die Amplitude der Spannung,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $t$  die Zeit. Die Antwort des Systems ist ein Strom  $J$ , mit einer Amplitude  $J_0$  und einer Phasenverschiebung zur Spannung  $\varphi$  (s. Gl. (25)).

$$J = J_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (25)$$

Die Phasenverschiebung und die Amplitude des Stroms sind die Messgrößen in dieser Methode. Diese werden für verschiedene Kreisfrequenzen gemessen, um ein Impedanzspektrum zu erhalten. Um dieses wiederum auszuwerten, werden Äquivalentschaltkreise benötigt, wobei die Schaltelemente für reale Widerstände und Kapazitäten im Messsystem stehen. Deswegen ist es notwendig, das Impedanzverhalten von Widerständen und Kondensatoren im Wechselstromfall zu diskutieren.

Im Gleichspannungsfall gilt für Widerstände  $R$  das OHMSche Gesetz (Gl. (26)) und Kondensatoren mit der Kapazität  $C$  werden mit den Gl. (27) beschrieben.

$$J_R = \frac{U_R}{R} \quad (26)$$

$$J_C = C \cdot \frac{dU_C}{dt} \quad (27)$$

Durch Einsetzen von Gl. (24) in (26) bzw. Gl. (24) in (27) werden Ausdrücke für den Wechselstromfall für ohmsche Widerstände (28) und Kondensatoren (29) und (30) erhalten.

$$J_R = \frac{U(t)}{R} = \frac{U_0}{R} \sin(\omega t) \quad (28)$$

$$J_C = C \frac{dU(t)}{dt} = C \cdot U_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (29)$$

$$J_C = C \cdot U_0 \cdot \omega \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (30)$$

Beim Vergleich von Gl. (28) bzw. (30) mit Gl. (25) wird deutlich, dass sich für den Phasenwinkel im Falle eines ohmschen Widerstandes null und bei Kondensatoren  $-\frac{\pi}{2}$  bzw.  $-90^\circ$  ergibt. Die Spannung und der Strom lassen sich, wie in den Gleichungen (31) und (32) gezeigt, mittels EULERScher Formel und physikalischer Näherungen in komplexer Schreibweise als  $\hat{U}$  und  $\hat{J}$  darstellen. Hierbei steht  $i$  für die imaginäre Zahl.

$$\hat{U} = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (31)$$

$$\hat{J} = J_0 \cdot e^{i\omega t - i\varphi} \quad (32)$$

$$(33)$$

Dadurch wird Gl. (34) für die Impedanz  $\hat{Z}$  in komplexer Schreibweise erhalten. Aus den Amplituden der Spannung  $U_0$  und des Stroms  $J_0$  ergibt sich der Scheinwiderstand  $|Z|$ .

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{J}} = |Z| \cdot e^{i\varphi} \quad (34)$$

Die Impedanzen von einem ohmschen Widerstand und einer Kapazität sind in den Gleichungen (35) und (36) gezeigt.

$$\hat{Z}_R = R \quad (35)$$

$$\hat{Z}_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad (36)$$

Ein weiteres wichtiges Schaltelement zur Beschreibung von realen Systemen ist das *constant-phase element* (CPE). Die Impedanz ist in Gl. (37) gezeigt. Das CPE kann verwendet werden, um nicht-ideale Kondensatoren darzustellen, wie z.B. Doppelschichtkapazitäten oder die Kapazität der SEI. Durch z.B. Inhomogenitäten der SEI-Dicke und Zusammensetzung kann ein nicht-ideales kapazitives Verhalten entstehen.

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{(i \cdot \omega)^\alpha Q}, \text{ mit } -1 \leq \alpha \leq 1 \quad (37)$$

Der Idealitätsfaktor  $\alpha$  kann einen Wert zwischen -1 und 1 annehmen. Wenn  $\alpha = 0$  entspricht, stellt das CPE einen Widerstand dar und der Faktor  $Q$  ist der reziproke Widerstand. Wenn  $\alpha$  einen Wert von eins annimmt, beschreibt das CPE einen idealen Kondensator und  $Q$  wird zur Kapazität  $C$  (vgl. Gl. (36)). Für Werte zwischen null und eins entspricht das CPE einem nicht-idealen Kondensator. Wenn  $\alpha = -1$ , stellt das CPE die Induktivität einer Spule dar, worauf jedoch nicht weiter eingegangen wird, da die Induktivität für diese Arbeit nicht relevant ist.

Die Impedanz  $\hat{Z}$  lässt sich in einen Realteil  $Z'$  und Imaginärteil  $Z''$  aufteilen (s. Gl. (38)). Zur Darstellung von Impedanzspektren wird vorzugsweise die NYQUIST-Auftragung gewählt, wobei der negative Imaginärteil gegen den Realteil aufgetragen wird.

$$\hat{Z} = Z' + i \cdot Z'' \quad (38)$$

In dieser Arbeit wurden Impedanzspektren von Batteriezellen mit und ohne SEI aufgenommen, weswegen auf die erwartete Erscheinung der jeweiligen NYQUIST-Auftragungen eingegangen wird. Als Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung eines Systems ohne SEI, dementsprechend eines Elektrolyten auf einer ionenblockierenden Elektrode, werden zwei Schaltelemente benötigt: der Elektrolytwiderstand  $R_E$  und die nicht-ideale Kapazität, d.h. ein CPE, zur

Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht  $CPE_{DS}$  mit einer Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$ . Im Äquivalentschaltkreis, der in Abb. 16 links dargestellt ist, sind die Schaltelemente in Reihe geschaltet. Für Gesamtimpedanz  $\hat{Z}_{keineSEI}$  ergibt sich durch Anwendung der KIRCHHOFFSchen Gesetze Gl. (39).

$$\hat{Z}_{keineSEI} = R_E + \frac{1}{(i \cdot \omega)^{\alpha_{DS}} \cdot Q_{DS}} = R_E + i^{-\alpha_{DS}} \frac{1}{\omega^{\alpha_{DS}} \cdot Q_{DS}} \quad (39)$$

Mit Hilfe des Ausdrucks für die Gesamtimpedanz des Äquivalentschaltkreises und eines Fitprogramms können Widerstände und Kapazitäten bestimmt werden.

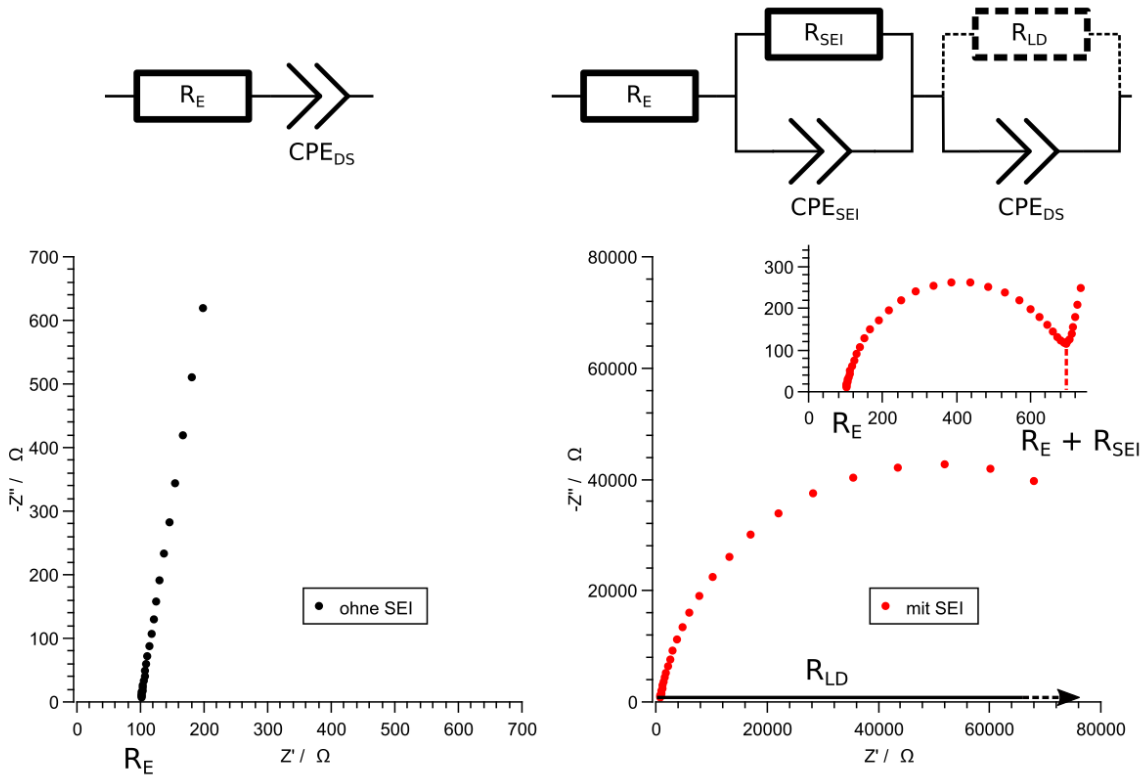


Abbildung 16: Nyquist-Auftragung mit passendem Äquivalentschaltkreis für einen Elektrolyten an einer ionenblockierenden Elektrode (links) und einem Elektrolyten an einer Elektrode mit SEI und Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs (rechts) mit  $R_E = 100 \Omega$ ,  $R_{SEI} = 600 \Omega$ ,  $R_{LD} = 100 \text{ k}\Omega$ ,  $\alpha_{SEI} = 0.9$ ,  $\alpha_{DS} = 0.9$ ,  $Q_{SEI} = 0.1 \mu\text{F s}^{\alpha-1}$  und  $Q_{DS} = 10 \mu\text{F s}^{\alpha-1}$ .



Wenn sich eine SEI auf der Oberfläche der Elektrode ausgebildet hat, muss die Kapazität  $C_{SEI}$ , die durch ein CPE ( $CPE_{SEI}$ ) ausgedrückt wird, und der Ladungsdurchtrittswiderstand  $R_{LD}$  zusätzlich berücksichtigt werden. Bei der Anpassung der Daten reicht meist der Äquivalentschaltkreis rechts in Abb. 16 ohne  $R_{LD}$  aus, da der Ladungsdurchtrittswiderstand um viele Größenordnungen größer ist als der SEI-Widerstand, wodurch der Anstieg bei niedrigen Frequenzen nahezu linear wird (s. Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs). Die Gesamtimpedanz  $\hat{Z}_{mitSEI}$  (s. Gl. (40) und (41)) lässt sich aus den Gleichungen (35) und (37) zusammenstellen.

$$\hat{Z}_{mitSEI} = R_E + \left( \frac{1}{R_{SEI}} + (i\omega)^{\alpha_{SEI}} Q_{SEI} \right)^{-1} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_{DS}} Q_{DS}} \quad (40)$$

$$= R_E + \frac{R_{SEI}}{1 + R_{SEI}(i\omega)^{\alpha_{SEI}} Q_{SEI}} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_{DS}} Q_{DS}} \quad (41)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $R_E$  und  $R_{SEI}$  sich deutlich unterscheiden und  $\alpha_{SEI}$  ungefähr eins ist, kann die Kapazität  $C_{SEI}$  aus dem Faktor  $Q_{SEI}$  und dem Idealitätsfaktor  $\alpha_{SEI}$  nach der BRUG-Formel (42) berechnet werden.<sup>[100]</sup>

$$C_{SEI} = \left( \frac{Q_{SEI}}{(R_E^{-1} + R_{SEI}^{-1})^{1-\alpha_{SEI}}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{SEI}}} \quad (42)$$

Aus der flächennormierten Kapazität der SEI  $C_{A,SEI}$  kann mit Gl. (43) eine Dicke der SEI  $d_{SEI}$  abgeschätzt werden.<sup>[72]</sup> Die relative Permittivität der SEI  $\varepsilon_{R,SEI}$  kann mit einem Wert von 10 geschätzt werden.<sup>[72]</sup>  $\varepsilon_0$  steht in dieser Gleichung für die Permittivität des Vakuums.

$$d_{SEI} \approx \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{R,SEI}}{C_{A,SEI}} \quad (43)$$

### Komplexe Kapazität

Eine weitere Möglichkeit die Kapazität  $C$  zu bestimmen, liegt in der Auftragung des Impedanzspektrums in der komplexen Kapazitätsebene. Mithilfe von Gl. (44) und der daraus folgenden Gl. (45) kann die Impedanz in eine komplexe Kapazität umgerechnet und anschließend in der komplexen Kapazitätsebene in einer NYQUIST-Auftragung dargestellt werden.

$$\hat{C} = \frac{1}{i\omega \hat{Z}} \quad (44)$$

$$\hat{C} = C' + iC'' = \frac{-Z''}{\omega((Z')^2 + (Z'')^2)} - i \frac{Z'}{\omega((Z')^2 + (Z'')^2)} \quad (45)$$

Eine Kapazität zeigt sich in der komplexen Kapazitätsebene als Halbkreis. Für nicht-ideale Kapazitäten kann ein COLE-COLE-Element im Äquivalentschaltkreis verwendet werden. Mathematisch lässt sich das COLE-COLE-Element mit Gl. (46) beschreiben.

$$\hat{C} = \frac{C}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (46)$$

$\tau$  steht hierbei für die Zeitkonstante. Der zugrundeliegende Schaltkreis und das sich ergebende Spektrum sind in Abb. 17 gezeigt.<sup>[99]</sup> Zum Vergleich wurde ein Widerstand in Reihe geschaltet mit einem CPE aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass die Kapazität des COLE-COLE-Elements auch für Werte  $\alpha < 1$  die Breite des Halbkreises beschreibt, wohingegen die Breite des CPE-Halbkreises von  $\alpha$  abhängig ist.

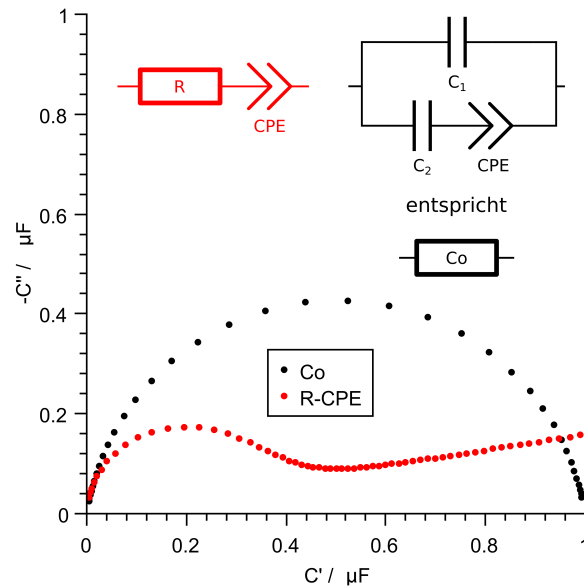


Abbildung 17: Nyquist-Auftragung in der komplexen Kapazitätsebene eines Widerstands in Reihe geschaltet mit einem CPE und eines COLE-COLE-Elements mit entsprechenden Schaltkreisen. Parameter:  $C = 1 \mu\text{F}$ ,  $\tau = 0.01 \text{ s}$ ,  $\alpha = 0.9$  (COLE-COLE);  $Q = 1 \mu\text{F s}^{\alpha-1}$ ,  $\alpha = 0.9$ ,  $R = 50 \Omega$  (CPE).

### Komplexe Elastanz

Die komplexe Elastanz  $\hat{S}$  ist die reziproke komplexe Kapazität. Ihr Realteil  $S'$  und Imaginärteil  $S''$  kann einfach aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen Kapazität berechnet werden (s. Gleichungen (47) und (48)).

$$\hat{S} = i\omega\hat{Z} = \frac{1}{\hat{C}} = \frac{1}{C' + iC''} \quad (47)$$

$$\hat{S} = \frac{C'}{(C')^2 + (C'')^2} - i\frac{C''}{(C')^2 + (C'')^2} \quad (48)$$

Eine Darstellung der NYQUIST-Auftragung in der komplexen Elastanzebene bringt im Falle der Auswertung von Impedanzspektren einer SEI große Vorteile. Dazu wird in Abb. 18 eine NYQUIST-Auftragung in der Impedanzebene mit der komplexen Elastanzebene  $\hat{S}$  verglichen. Ein Problem bei der Betrachtung von Impedanzspektren der SEI besteht darin, dass der SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  und dadurch der SEI-Halbkreis in der Impedanzebene im Vergleich zum Ladungstransferwiderstand  $R_{LT}$  klein ist. Die Ermittlung des SEI-Widerstandes ist demnach in der Impedanzebene erschwert. In der komplexen Elastanz hingegen sind die Verhältnisse getauscht. Da die Kapazität der SEI  $C_{SEI}$  deutlich geringer ist als die der elektrochemischen Doppelschicht  $C_{DS}$ , dominiert der SEI-Halbkreis in der Darstellung der Elastanzebene. Hier muss beachtet werden, dass die hohen Frequenzen im Gegensatz zur Darstellung in der Impedanzebene bei kleinen realen Elastanzen  $S'$  liegen und mit zunehmender reeller Elastanz größer werden. Dementsprechend befindet sich der kleinere Ladungstranzfer-Halbkreis nahe null. Bei sehr niedrigen Frequenzen dominiert der Elektrolytwiderstand  $R_E$ , wodurch der Imaginärteil der Elastanz  $S''$  für  $\omega \rightarrow \infty$  gegen unendlich geht.

Aus dem SEI-Halbkreis können einfach die Kapazität der SEI  $C_{SEI}$  und deren Widerstand  $R_{SEI}$  bestimmt werden. Wie in Abb. 18 gezeigt ist, kann aus der Breite des SEI-Halbkreises die reziproke SEI-Kapazität erhalten werden. Graphisch kann dieser Wert durch Extrapolation des linearen, geraden Anstiegs bei kleinen Frequenzen erhalten werden. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der reellen Achse  $S_{Extrapoliert}$  entspricht der Summe der Elastanzen der SEI und der Doppelschicht. Dementsprechend ergibt sich, wie in Gl. (49) beschrieben, aus dem Reziproken dieses Wertes die reziproke Summe der SEI-Kapazität und der Doppelschichtkapazität.<sup>[101]</sup>

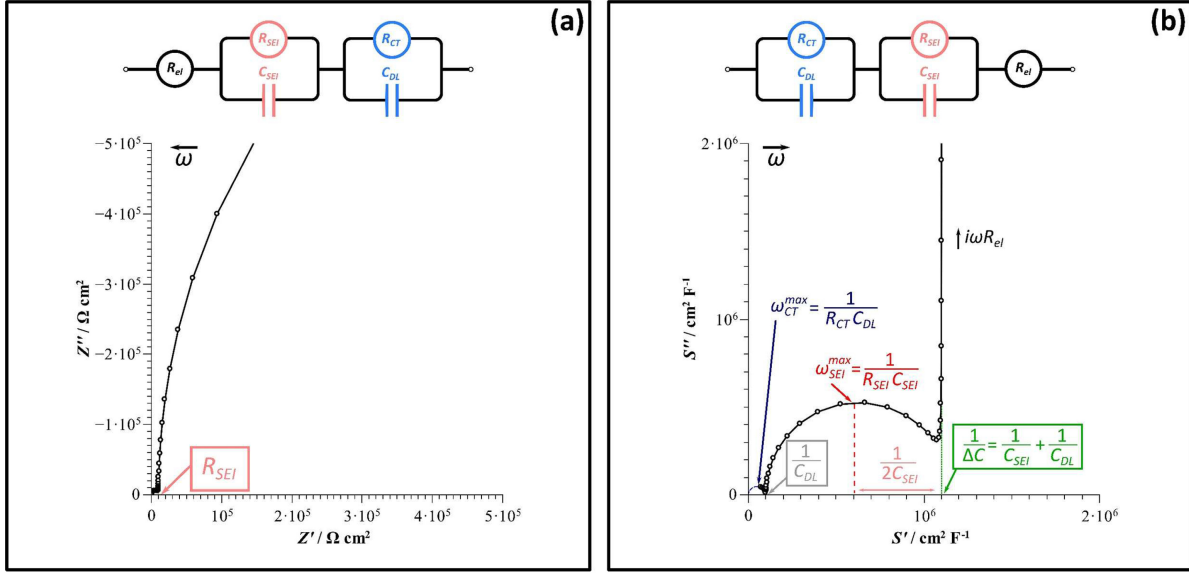


Abbildung 18: *NYQUIST-Auftragung des gezeigten Äquivalentschaltkreises in der komplexen Impedanzebene und der Elastanzebene.*<sup>[101]</sup>

$$S_{Extrapoliert} = S_{SEI} + S_{DS} = \frac{1}{C_{SEI}} + \frac{1}{C_{DS}} \quad (49)$$

Nach Bestimmung der Kapazität kann der SEI-Widerstand bestimmt werden. Die Kreisfrequenz am Maximum des SEI-Halbkreises  $\omega_{max,SEI}$  ergibt sich aus dem reziproken Produkt des SEI-Widerstands mit der SEI-Kapazität (s. Gl. (50)).<sup>[101]</sup>

$$\omega_{max,SEI} = \frac{1}{C_{SEI} \cdot R_{SEI}} \quad (50)$$

Mit diesen Zusammenhang und der Definition der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  kann Gl. (51) aufgestellt werden, mit der der SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  bestimmt werden kann.<sup>[101]</sup>

$$R_{SEI} = \frac{1}{C_{SEI} \cdot \omega_{max,SEI}} = \frac{1}{C_{SEI} \cdot 2 \cdot \pi \cdot f_{max,SEI}} \quad (51)$$

### 3 Experimentelles

In diesem Kapitel wird erklärt, welche Chemikalien, Geräte und Software verwendet, wie die Experimente durchgeführt und wie die SHINs hergestellt und aufgetragen wurden.

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Für die Messungen an der SEI wurde unter Schutzgas und mit Wasser- und Sauerstoff-freien Chemikalien gearbeitet.

Da Pyridin in einem wässrigen Elektrolyten untersucht wurde, wurde der Elektrolyt vor Gebrauch mit Argon gespült, um einen möglichst Sauerstoff-armen Elektrolyten zu erhalten. Das Spülen mit Argon erfolgte durch Einleiten von Argon in den Elektrolyten in einem separaten Gefäß mit luftdichtem Deckel über eine Kanüle. Der Druckausgleich erfolgte durch eine zweite, dünnere Kanüle. Damit die Silberoberfläche vor den Untersuchungen nicht zu stark oxidiert, wurde diese vor jeder Messung mit 1 µm Diamantpartikeln auf einer Poliermaschine für mindestens 20 min am selben Tag poliert.

Die Synthese der Nanopartikel erfolgte in möglichst Staub- und Schmutz-freien Glasgeräten, um die Agglomeration der Nanopartikel nicht zu fördern. In Tabelle 3 sind die verwendeten Chemikalien und deren Hersteller aufgelistet.

Tabelle 3: *Verwendete Chemikalien und deren Reinheit und Hersteller.*

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Silber	Feinsilberblech	
Pyridin	p.A.	Fisher Scientific
NaClO <sub>4</sub>	99.99%	Aldrich
4-Aminothiophenol	97%	Sigma Aldrich
1 M LiPF <sub>6</sub> in EC/EMC	H <sub>2</sub> O < 20 ppm	Sigma Aldrich
1 M LiPF <sub>6</sub> in DMC	H <sub>2</sub> O < 20 ppm	Sigma Aldrich
Lithium		Rockwood Lithium

*Fortsetzung auf nächster Seite.*

Tabelle 3 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Glaskohlenstoff	Sigradur-G	HTW
HAuCl <sub>4</sub>	p.A.	ChemPur
Trinatriumzitrathydrat	p.A.	Merck
Ascorbinsäure	99%	Sigma Aldrich
AgClO <sub>4</sub>	97%	Aldrich
KOH	>85%	Chemsolute
KMnO <sub>4</sub>	p.A.	Grüssing
K(C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	p.A.	Merck
AgNO <sub>3</sub>	p.A.	Merck
NaBH <sub>4</sub>	technisch	Fisher Chemical
APTMS	97%	Sigma Aldrich
Natriumwasserglas	26.5%	Sigma Aldrich

### 3.2 Verwendete Geräte

In Tab. 4 sind die verwendeten Geräte aufgelistet. Zur Durchführung elektrochemischer Messungen an der SEI wurde je nach Verfügbarkeit einer der Potentiostaten aus Tabelle 4 gewählt. Die *in situ* SHINERS-Untersuchungen der Pyridindesorption wurden nur mit dem Potentiostat von *Ivium Technologies* durchgeführt.

Tabelle 4: Verwendete Geräte und deren Hersteller

Gerät	Modell	Hersteller
RAMAN-Mikroskop	inVia	Renishaw
AFM-RAMAN	Nanonics	Nanonics
Potentiostat	Multi autolab/M101 + FRA32 M	Metrohm Autolab BV
Potentiostat	IviumStat.h Standard	Ivium Technologies
Potentiostat	SP-150	Biologic
Laser	Nd:YAG (532 nm, 100 mW)	
TEM	JEM-3010	Jeol
Ramanzelle	<i>TSC Raman</i>	<i>rhd instruments</i>
<i>surface cell</i>	<i>TSC Surface</i>	<i>rhd instruments</i>
Ag/AgCl-Referenz	Ag/AgCl-Mikroreferenz in 3 m KCl	<i>rhd instruments</i>
Zentrifuge	Universal 320	Hettich Zentrifugen
Poliermaschine	Labo-Pol 5	Struers
Sprühmaschine	Elutionspumpe	Serva

### 3.3 Verwendete Software

In Tab. 5 ist die verwendete Software aufgelistet. Die Korrektur der RAMAN-Messungen erfolgte sowohl für das Pyridin-haltige System, als auch für die Untersuchung der SEI mittels eines selbst geschriebenen Python-Programms. Im Falle der RAMAN-Spektren von Pyridin wurde zunächst eine Untergrundkorrektur mit airPLS (*adaptive iteratively reweighted penalized least squares*) durchgeführt und der Untergrund abgezogen. Die weitere Korrektur der Messdaten ist in Kapitel 4.2.2 diskutiert. Im Anschluss wurde das Integral der Pyridinsignale in einem selbst-gewählten Wellenzahlbereich bestimmt, der je nach Signallage und -breite für jede Messreihe festgelegt wurde.

Tabelle 5: Verwendete Software und deren Hersteller.

Anwendung	Software	Hersteller
Ramanmessungen	Wire	Renishaw
AFM-Ramanmessungen	NWS11	Nanonics
Elektrochem. Messungen	Nova	Metrohm Autolab BV
Elektrochem. Messungen	IviumSoft	Ivium Technologies
Elektrochem. Messungen	EC-Lab	Biologic
AFM-Bilder	Gwyddion	
Impedanzspektren	RelaxIS	rhd instruments
Auftragungen	QtiPlot	IONDEV SRL
Glättung	PyWavelets	[102]
Untergrundanpassung	airPLS	[103,104]
TEM-Bilder	ImageJ	
Chemische Zeichnungen	ChemSketch	ACD Labs
Zeichnungen	Inkscape	

Der Untergrund der RAMAN-Spektren der SEI wurde ebenfalls mit airPLS angepasst und abgezogen. Falls kosmische Strahlung im Spektrum sichtbar waren, wurde diese entfernt. Kosmische Strahlung ist keine Probeneigenschaft und stört erheblich bei der Glättung der Messdaten, weswegen sie entfernt werden musste. Die Spektren wurden im Anschluss mit *wavelets* geglättet.

Für die Anpassung des Untergrunds mit airPLS wurde  $\gamma$  im Bereich von  $10^3$  bis  $10^4$  mit 3 bis 10 Iterationen verwendet. Die zugrundeliegenden Formeln werden in Kapitel 2.1.2 auf S. 22 vorgestellt und das verwendete Pythonskript ist in der Literatur zu finden.<sup>[103,104]</sup>

Die Glättung der SEI-Spektren wurde mit dem Modul „PyWavelets“ durchgeführt.<sup>[102]</sup> Es wurden die *Coiflet* Wavelets „coif17“ mit *soft*-Grenze und einem Schwellenwert von 0.2 bis 0.3 verwendet.



### 3.4 Synthese von *shell-isolated nanoparticles*

Zur Herstellung der Hüllen-isolierten Nanopartikel (SHINs) wurden zunächst mit Hilfe der TURKEVICH-Methode Silbernanopartikel bzw. Kompositnanopartikel aus Silber und Gold synthetisiert.<sup>[105,106]</sup> Diese Methode wird auch Zitrat-synthese genannt, da die Reduktion der Gold- bzw. Silberionen mit Zitrat erfolgt. Das Zitrat dient zusätzlich der Stabilisierung der Nanopartikel. Durch Variation der Konzentration des Zitrats kann die Größe der Nanopartikel eingestellt werden. Eine höhere Zitratkonzentration führt zu kleineren Partikeln.<sup>[36]</sup> Das ist interessant, da der Nanopartikeldurchmesser die spektrale Lage des Maximums der RAMAN-Verstärkung beeinflusst. Kleinere Partikel verstärken bei kleineren Wellenlängen.<sup>[25]</sup> Ein Problem bei der Verwendung der TURKEVICH-Methode zur Herstellung von Silbernanopartikeln ist die breite Größenverteilung und unregelmäßigen Formen.<sup>[106]</sup> Diesem Problem wird durch die Verwendung von Gold-Seeds, d.h. Goldnanopartikeln als Kern, umgangen.<sup>[107]</sup> Dafür werden zunächst relativ kleine Goldnanopartikel nach der TURKEVICH-Methode hergestellt und mit Silberionen und Zitrat weiter umgesetzt, sodass das Silber auf den Goldnanopartikeln wächst. Die Anleitung zur Herstellung der Silbernanopartikel<sup>[108]</sup> und Kompositnanopartikel<sup>[107]</sup> wurde der Literatur entnommen.

Es wurden zwei verschiedene Stoffe als inerte Hülle verwendet:  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Ersteres ist dafür bekannt, dünnere Hüllen mit guter Dichtigkeit erzeugen zu können.<sup>[108]</sup> Eine dünnere Hülle wirkt sich positiv auf die Verstärkung der Partikel aus. Die Synthese für die  $\text{MnO}_2$ -<sup>[108]</sup> und die  $\text{SiO}_2$ -Hülle<sup>[107]</sup> sind in der Literatur zu finden.

Die Größe und Hüllendicke der SHINs wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Anhand von 4-Aminothiophenol, welches auf eine Silberoberfläche adsorbiert ist, wurde die Qualität der SHINs getestet. Dieser Test verläuft entsprechend den Messungen, die in Kapitel 3.5 beschrieben sind. Im Falle des Tests wird auf Rasterkraftmikroskopie verzichtet.

**Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs mit Au-Seeds****Herstellung der Au-Seeds**

Chemikalien	$M / \text{g mol}^{-1}$	$c / \text{mM}$	$n / \text{mmol}$	$V / \text{ml}$	eq
HAuCl <sub>4</sub> x 3 H <sub>2</sub> O	393.83	0.24	0.005	20	1
Trinatriumzitatdihydrat	294.10	38	0.023	0.6	4.6

20 ml einer 0.24 mM, wässrigen HAuCl<sub>4</sub>-Lösung (0.005 mmol, 1 eq) werden zum Sieden gebracht. 0.6 ml einer 38 mM Natriumzitatlösung (0.023 mmol, 4.6 eq) werden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss und Rühren gesiedet. Dabei findet ein Farbwechsel von blassgelb über grau-schwarz zu dunkelrot statt. Bei dieser Synthese sollten annähernd sphärische Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 16 nm entstehen.<sup>[107]</sup>

**Herstellung der Ag-Au-Kompositnanopartikel**

Chemikalien	$M / \text{g mol}^{-1}$	$c / \text{mM}$	$n / \text{mmol}$	$V / \text{ml}$	eq
Au	197.0	0.24	0.00014	0.5	0.05
Trinatriumzitatdihydrat	294.10	38	0.038	1.0	1.58
Ascorbinsäure	176.13	10	0.03	3.0	1.25
AgClO <sub>4</sub>	207.32	10	0.024	2.4	1.00

0.5 ml der Goldnanopartikellösung (0.24 mM, 0.00012 mmol, 0.05 eq) werden mit 20 ml Millipore Wasser verdünnt. Bei Raumtemperatur werden unter rühren 1.0 ml einer 3.8 mM Trinatriumzitatlösung (38 mmol, 1.58 eq) und 3.0 ml einer 10 mM Ascorbinsäurelösung (0.03 mmol, 1.25 eq) hinzugegeben. Langsam, tropfenweise und unter starkem Rühren werden 2.4 ml einer 10 mM Silberperchloratlösung (0.024 mmol, 1.00 eq) dazugegeben. Während der Zugabe wird die Lösung milchig-trüb grau bis leicht gelblich. Anschließend wird das Reaktionsgemisches für zwei Stunden auf 200 °C erhitzt. Es sollten leicht unförmige Silbernanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 100 nm um die Goldseeds herumwachsen.<sup>[107]</sup>

**Herstellung von MnO<sub>2</sub>@Ag-Au-Kompositnanopartikel**

Chemikalien	$M / \text{g mol}^{-1}$	$c / \text{mM}$	$n / \text{mmol}$	$V / \text{ml}$	eq
Ag-Au-NP				ca. 27	
Kaliumhydroxid	56.11	1000		< 1	
Kaliumpermanganat	158.03	10	0.002	0.2	1
Kaliumoxalathydrat	184.23	10	0.01	1	5

Die Ag-Au-Kompositnanopartikellösung wird im Eisbad gekühlt, woraufhin der pH-Wert mit < 1 ml 1 M Kaliumhydroxidlösung auf 11 eingestellt wird. Zu dieser Lösung werden 0.2 ml einer 10 mM Kaliumpermanganatlösung (0.002 mmol, 1 eq) und 1.0 ml einer 10 mM Kaliumoxalatlösung (0.01 mmol, 5 eq) unter Rühren hinzugegeben. Es findet ein Farbwechsel zu violett und anschließend zu milchig, grau-gelb statt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt. Danach werden die SHINs im Eisbad abgekühlt und 15 min bei 1500 Umdrehungen pro Minute abzentrifugiert. Die Lösung über den grau-braunen SHINs wird vorsichtig und ohne die SHINs aufzuwirbeln abgezogen. Die Zentrifugenröhrchen werden wieder auf den selben Flüssigkeitsstand mit Milliporewasser aufgefüllt und die SHINs werden 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Der Waschvorgang wird zweimal wiederholt. Es sollte eine 2 nm dicke MnO<sub>2</sub>-Hülle um die Kompositnanopartikel entstanden sein.<sup>[108]</sup>

**Himbeer-förmige Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs mit Au-Seeds**

Die Synthese der Himbeer-förmigen Nanopartikel wurde analog zu der Herstellung der Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs mit Au-Seeds durchgeführt. Das Ergebnis waren, wie in Abb. 19 gezeigt, kleine Agglomerationen von Kompositnanopartikeln, die von einer gemeinsamen Hülle umschlossen sind. Diese Nanopartikel zeigten eine gute Verstärkung und wurden u.a. in den AFM-RAMAN-Untersuchungen eingesetzt. Die Synthese konnte nicht reproduziert werden.

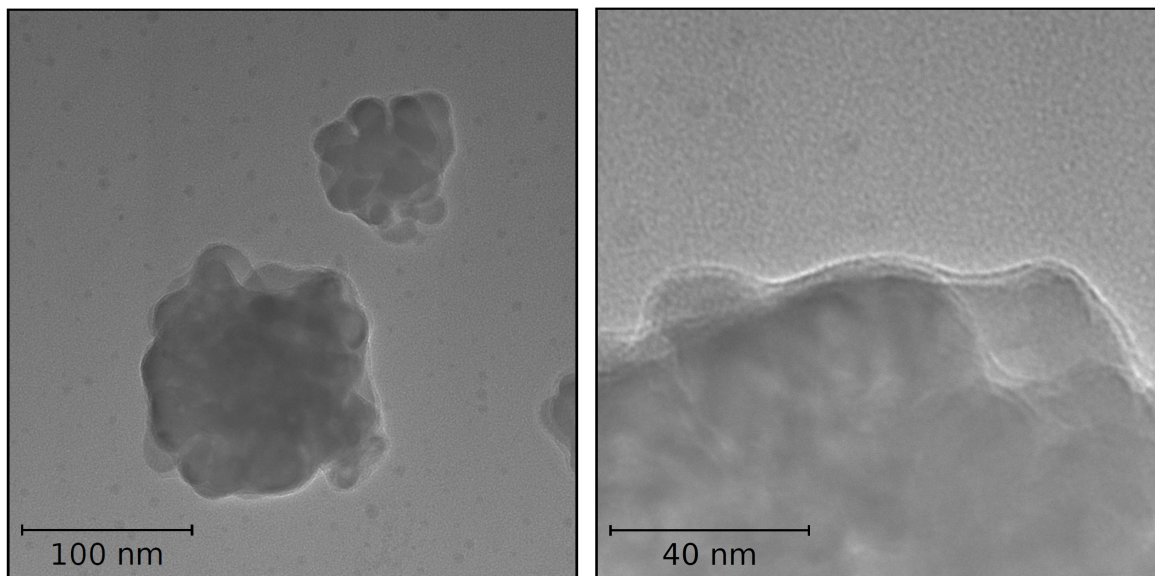


Abbildung 19: TEM-Aufnahmen der Himbeer-förmigen Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs mit Au-Seeds.

**Ag@SiO<sub>2</sub>-SHINs****Herstellung der Ag-Nanopartikel**

Chemikalien	$M / \text{g mol}^{-1}$	$c / \text{mM}$	$n / \text{mmol}$	$V / \text{ml}$	eq
AgNO <sub>3</sub>	169.87	0.5	0.030	60	1
Trinatriumzitratedihydrat	294.10	34	0.051	1.5	1.7

60 ml einer 0.5 mM (0.3 mmol, 1 eq) Silbernitratlösung werden zum Sieden erhitzt. Unter Rühren werden 1.5 ml einer 34 mM (0.051 mmol, 1.7 eq) Trinatriumzitratlösung hinzugegeben und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Während der ersten Minuten ist ein Farbumschlag von farblos-klar zu milchig braun-gelb zu beobachten. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Chemikalien	$M / \text{g mol}^{-1}$	$c / \text{mM}$	$n / \text{mmol}$	$V / \text{ml}$	eq
Ag-NP				30	
NaBH <sub>4</sub>	37.83	123	0.25	2.0	0.71
APTMS	179.29	10	0.01	1.0	0.03
Na-Silikat	60.1	166	0.35	2.1	1
Kaliumhydroxid	56.11	50	0.06	1.2	0.17

Zu 30 ml der Silbernanopartikellösung werden unter Rühren 2.0 ml einer 123 mM (0.25 mmol, 0.71 eq) Natriumborhydridlösung zugegeben. Anschließend werden 1.0 ml einer 10 mM (0.01 mmol, 0.03 eq) APTMS-Lösung und 2.1 ml einer 166 mM (0.35 mmol, 1 eq) Natriumsilikatlösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit 1.2 ml einer 50 mM (0.06 mmol, 0.17 eq) Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wird für 70 min auf 90 °C erhitzt und weitere 30 min bei 60 °C gerührt. Die SHINs wurden im Anschluss dreimal gewaschen, indem sie 30 min bei 9000 Umdrehungen pro Minute abzentrifugiert wurden, die Flüssigkeit abgezogen wurde und wiederum auf den selben Flüssigkeitsstand wieder aufgefüllt wurde, wonach die Nanopartikel 15 min im Ultraschallbad dispergiert wurden.

### Charakterisierung der SHINs

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurde jede Charge SHINs auf Größe, Form, Hüllendicke und Dichtigkeit der Hülle untersucht. Die Synthese der Partikel ist in Kapitel 3.4 zu finden.

In Abbildung 20 sind beispielsweise einige der Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs, die mit Hilfe von Gold-Seeds hergestellt wurden, dargestellt. Wie zu sehen ist, sind die meisten SHINs annähernd sphärisch. Diese Form kann nur erreicht werden, wenn Gold-Seeds verwendet werden, da reine Silbernanopartikel zu ungleichmäßigen Formen neigen.<sup>[106]</sup> Aus einer statistische Auswertung von 37 SHINs ergibt sich ein durchschnittlicher Durchmesser von  $(150 \pm 61)$  nm mit einer Hüllendicke von  $(3.0 \pm 1.0)$  nm. Zur Auswertung der Hülle wurde die Dicke an 195 Stellen vermessen.

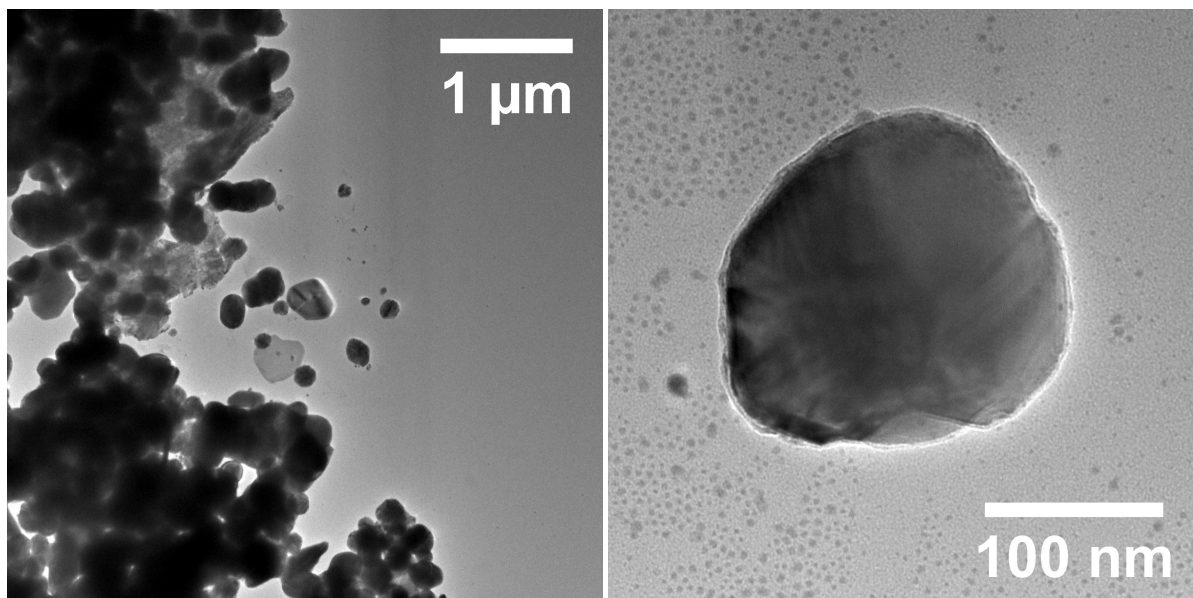


Abbildung 20: Ag@MnO<sub>2</sub>-SHINs mit Au-Seeds. Links: Übersicht. Rechts: einzelner SHIN mit sichtbarer MnO<sub>2</sub>-Hülle.

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, führt eine Silbernanopartikelsynthese ohne Hilfe von Gold-Seeds zu unregelmäßigeren Formen. Meist ist die Form weniger sphärisch und die Größenverteilung deutlich breiter als bei Verwendung von Gold-Seeds.<sup>[107]</sup> Die gezeigten Nanopartikel sind teilweise miteinander verwachsen oder sogar nadelförmig mit Längen

von mehreren 100 nm. Die durchschnittliche Größe und Standardabweichung der Partikel beträgt  $(99 \pm 50)$  nm. Dieser Wert wurde aus den Bildern von 53 Nanopartikeln bestimmt. Die Hüllendicke wurde an 335 Stellen gemessen und beträgt  $(4.5 \pm 1.6)$  nm.

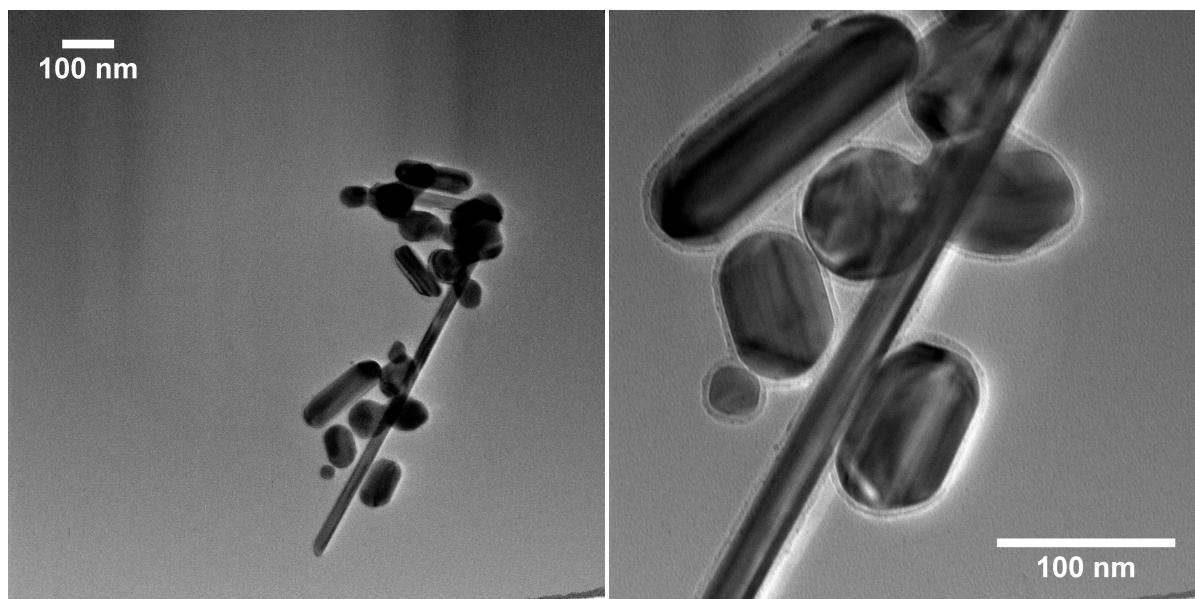


Abbildung 21: *Ag@SiO<sub>2</sub>-SHINs*. Links: Übersicht. Rechts: Ausschnitt aus dem rechten Bild mit sichtbarer SiO<sub>2</sub>-Hülle.

Es wurden weitere Chargen der gezeigten Nanopartikel hergestellt und charakterisiert. Die Durchmesser und Hüllendicken sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: *Durchmesser und Hüllendicke der verwendeten SHINs jeweils mit Standardabweichung.*

Art der SHINs	Syntheseroute	Durchmesser / nm	Dicke / nm
Ag@MnO <sub>2</sub> mit Au-Seeds	s. S. 47	$150 \pm 61$	$3.0 \pm 1.0$
Himbeer Ag@MnO <sub>2</sub> mit Au-Seeds	s. S. 49	$138 \pm 39$	$3.5 \pm 1.4$
Ag@SiO <sub>2</sub>	s. S. 50	$99 \pm 50$	$4.5 \pm 1.6$

### 3.5 Auftragungsmethoden für SHINs

Um verschiedene Auftragungsmethoden für SHINs zu vergleichen, wurde 4-ATP (4-Aminothiophenol) als Probenmolekül gewählt. Es kann über das Schwefelatom an Silberoberflächen adsorbieren und besitzt ein starkes RAMAN-Signal bei  $1083\text{ cm}^{-1}$ . An die Oberfläche wurde jeweils das 4-ATP adsorbiert, getrocknet, mit SHINs bedeckt und abermals getrocknet. Danach folgten jeweils AFM-RAMAN-Messungen an mehreren Stellen der Oberfläche. Zur Auswertung der RAMAN-Messungen wurde für jedes Spektrum das Integral unter dem Signal bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

#### Probenvorbereitung der Silberoberfläche mit adsorbierten 4-ATP

Eine Silberplatte wurde etwa eine halbe Stunde mit einer groben Polierplatte (MD-Dac, Struers) und  $3\text{ }\mu\text{m}$  Diamantpartikeln (Kemet) poliert. Nach Säuberung der Oberfläche mit Wasser wurde mit einer feineren Polierplatte (MD-Nap, Struers) und  $1\text{ }\mu\text{m}$  Diamantpartikeln eine halbe bis eine Stunde weiterpoliert, bis die Oberfläche optisch glatt ist. Die Silberplatte wurde mit Aceton und anschließend mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Um 4-Aminothiophenol (4-ATP) an die Silberoberfläche zu adsorbieren, wurde das Silber für mindestens 12 Stunden in  $10\text{ mm}$  ethanolische 4-ATP-Lösung eingelegt. Die 4-ATP-Lösung wurde am selben Tag mit destillierten Ethanol frisch angesetzt. Nach dem Einlegen wurde das Silber gründlich mehrfach mit destillierten Ethanol gespült und für mindestens eine Stunde getrocknet. Anschließend wurden die SHINs auf die im Folgenden beschriebenen Methoden aufgebracht und über Nacht bei Unterdruck (200 bis 500 mbar) und  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Für jede der hier vorgestellten Auftragungsmethoden wurde die selbe Charge an SHIN-Dispersion verwendet, deren Herstellungsverfahren auf Seite 49 beschrieben ist.

#### Tropfenweises Auftragen der SHINs

Die SHIN-Dispersion wurde für mindestens 20 min im Ultraschallbad dispergiert und mit gleichen Teilen Milliporewasser verdünnt. Ein Tropfen von bis zu  $0.05\text{ ml}$  wurde auf die mit 4-ATP präparierte Silberoberfläche gegeben und getrocknet.



### Aufsprühen von SHIN-Dispersion

Nach 20 minütigen Dispergieren der SHIN-Dispersion wurde diese halb-verdünnt mit einer Elutionspumpe (*Serva*) aufgesprüht. Die Geschwindigkeit betrug dabei  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$  und die Zeit eine bis zwei Minuten. Der Argonstrom war dabei hoch eingestellt. Dadurch entstand ein flacher, durchgängiger Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche. Im Anschluss wurde die Probe getrocknet.

In einem weiteren Versuch wurde das oben genannte Verfahren weitere zweimal wiederholt, um eine höhere Partikeldichte zu erreichen.

### Sedimentation von SHINs

Die präparierte Silberplatte wurde in frisch dispergierte (min 20 min) halb-verdünnte SHIN-Dispersion gelegt, sodass der Flüssigkeitspegel ca. 5 mm über der Oberfläche war. Die trübe Flüssigkeit wurde in den darauffolgenden Stunden klarer. Nach mindestens 12 Stunden wurde das Silber vorsichtig aus der Flüssigkeit gehoben und getrocknet.

Dieselbe Prozedur wurde mit einer SHIN-Dispersion mit der halben Konzentration an SHINs durchgeführt.

In einem weiteren Experiment wurden die SHINs wie oben beschrieben sedimentiert und nach dem Trocknen mit Milliporewasser vorsichtig gespült und wiederum getrocknet.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Sedimentation zu testen, wurde die ursprüngliche Sedimentation bei einem pH-Wert von 10 durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung eingestellt.

### Durchführung der AFM-RAMAN-Messungen

Die präparierten Proben wurden mit einem NANONICS-RAMAN-AFM vermessen. Verwendet wurde eine Chrom-beschichtete Stimmgabelspitze (SuperSensor™, *Nanonics*) mit einem Durchmesser von 20 nm und einer Resonanzfrequenz von ca. 35 kHz. Es wurde ein AFM-Bild von  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  aufgenommen und dabei  $24 \times 24$  RAMAN-Messungen durchgeführt. Die Messzeit für jedes RAMAN-Spektrum betrug 10 s bei 0.1 % Laserleistung.

### 3.6 RAMAN-Mikroskop

Für alle Messungen wurde das konfokale RAMAN-Mikroskop *inVia™* der Firma *Renishaw* verwendet (s. Abb. 22).

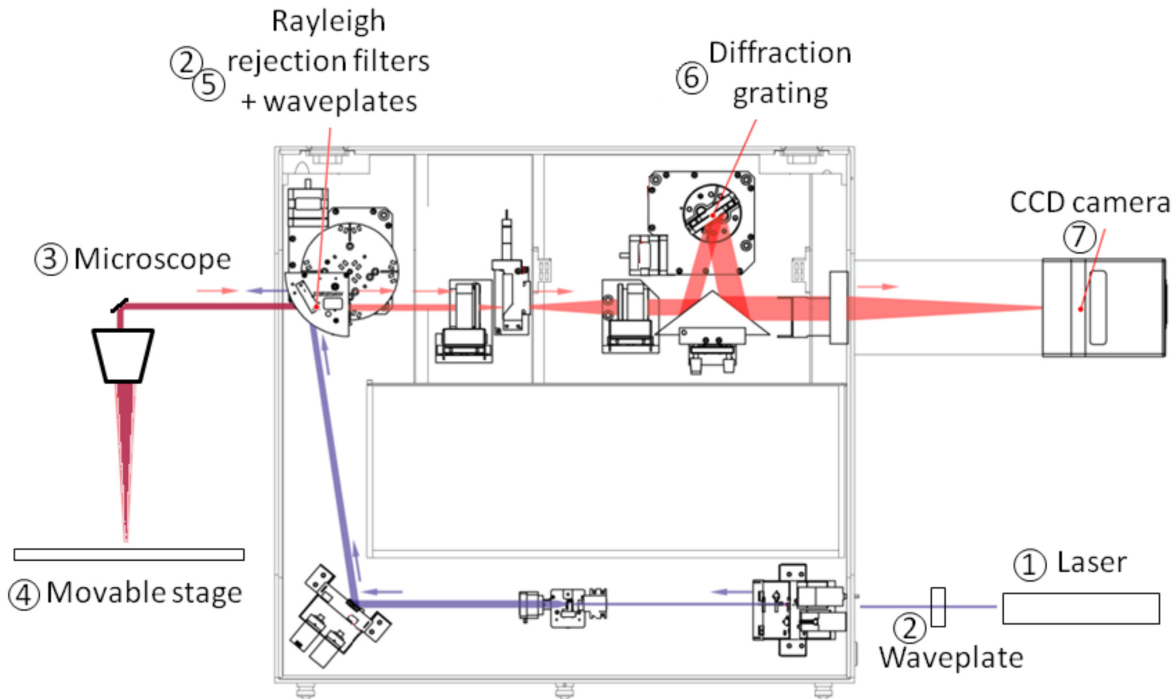


Abbildung 22: Aufbau eines *inVia™* RAMAN-Mikroskops.<sup>[109]</sup>

Der verwendete Laser (1) ist ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Die Verzögerungsplatte (2) kann die Polarisation und Phase der Laserstrahlung und des gestreuten Lichtes ändern. Mit dem Mikroskop (3) wird der Laserstrahl auf die Probe fokussiert und gestreutes Licht gesammelt. Auf dem Mikroskopiertisch (4) kann die Probe befestigt und verschoben werden. Für die *in situ* SHINER- und SER-Messungen wurde die Zelle in eine selbstentworfenen Halterung eingespannt, damit sie sich während der mehrstündigen Messreihe nicht verschiebt, was zu einer Defokussierung führen würde. Die im Vergleich zur RAMAN-Streuung deutlich intensivere RAYLEIGH-Streuung wird durch den RAYLEIGH-Filter (5) im Wellenzahlbereich von etwa  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  um die Wellenzahl des einstrahlenden Lichtes gefiltert. Durch das Beugungsgitter (6) wird die gestreute Strahlung spektral aufgetrennt, sodass die 2D-CCD-Kamera (*charge-coupled device*) (7) durch Auswertung des Auftrittspunk-

tes der Strahlung auf dem Schirm der Kamera die Wellenzahl ermitteln kann, wodurch ein ganzer Wellenzahlbereich statt einzelner Wellenzahlen gemessen werden kann.

Für die simultanen AFM- und RAMAN-Messungen wurde ein Aufbau der Firma *Nanonics Imaging Ltd.* verwendet. Die RAMAN-Messungen erfolgen auch in diesem Aufbau ebenfalls mit dem *inVia™* RAMAN-Mikroskop. Der Laserstrahl wird in die Messkammer des AFM geleitet und auf die AFM-Spitze fokussiert.

### 3.7 Durchführung elektrochemischer *in situ* RAMAN-Messungen

Die *in situ* RAMAN-Experimente wurden in der im Folgenden gezeigten *TSC Raman* Zelle durchgeführt. Für die Pyridindesorptionsexperimente, wurde die Zelle so verwendet, wie sie von *rhds instruments* erhalten wurde, wohingegen für die Untersuchungen an der SEI die Zelle modifiziert wurde, was in diesem Unterkapitel genauer beschrieben wird. In beiden Fällen erlaubt der Aufbau das Messen von RAMAN-Spektren unter Potentialkontrolle.

#### 3.7.1 Pyridinadsorption und -desorptions Experimente

Für elektrochemische RAMAN-Experimente wurde eine *TSC Raman* von *rhds instruments* verwendet, die in Abb. 23 gezeigt ist. Dieser Aufbau ermöglicht *in situ* RAMAN-Messungen unter Schutzgasatmosphäre. Die Arbeitselektrode wird mit einer Feder gegen ein Glasfenster gedrückt. Als Elektrolyt wurde 0.5 mM Pyridin in 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung verwendet, welches vor dem Befüllen mit Argon gespült wurde. Falls die Konzentrationen in einzelnen Messung von dieser Angabe abweichen, wird die verwendete Konzentration angegeben. Um eine definierte Dicke der Elektrolytschicht über der Arbeitselektrode einzustellen, wird ein Abstandshalter aus Glas mit einer Dicke von 150 µm verwendet. Die Messungen mit Pyridin-haltigen Elektrolyten erfolgten unter Argonatmosphäre. Als Referenz wird eine Silber/Silberchlorid-Mikroreferenz in 3 M KCl von *rhds instruments* verwendet. Eine polierte, runde Silberplatte mit einem Durchmesser von 1.2 cm und demnach einer Fläche von 1.13 cm<sup>2</sup> dient als Arbeitselektrode. Auf diese wurden vor dem Einsetzen SHINs sedimentiert, sodass eine Verstärkung des RAMAN-Signals erfolgt. Die Beschreibung der Präparation der Elektrode mit SHINs ist Kapitel 3.5 auf Seite 53 zu entnehmen. Nach dem Aufbringen der SHINs wurde die Elektrode

für mindestens eine Stunde getrocknet. Die in Abb. 23 gezeigte Gegenelektrode ist vergoldet.

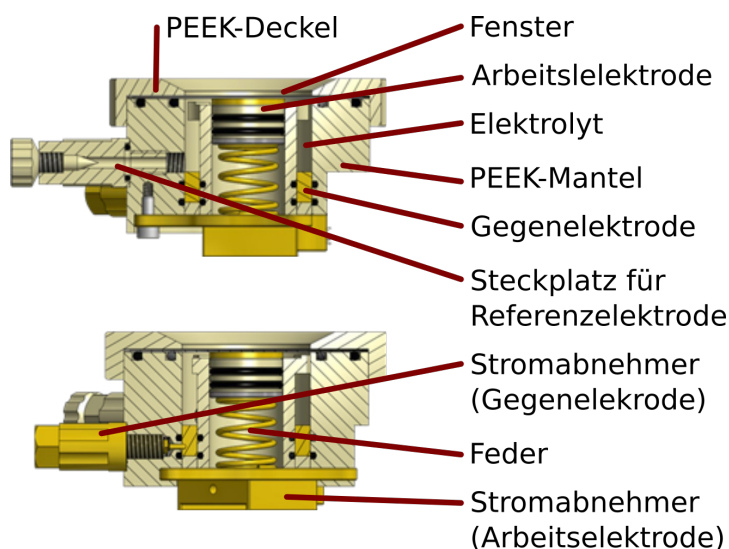


Abbildung 23: Querschnitte durch die TSC Raman von rhd instruments, abgeändert.<sup>[110]</sup>

Am *open circuit potential* wurden RAMAN-Messungen an verschiedenen Stellen der Oberfläche durchgeführt, um eine geeignete Stelle für die potentialabhängigen Messungen zu finden. Die Pyridindesorption erfolgte durch schrittweise Änderung des Potentials um je 50 mV. Es erfolgt zunächst eine Verringerung des Potentials mit anschließender Erhöhung. Der jeweilige Potentialbereich ist bei den gezeigten Messungen angegeben. Die Zeitspanne zum Anlegen eines Potentials liegt zwischen fünf Minuten und einer halben Stunde. Die unterschiedliche Dauer richtet sich nach der Qualität der RAMAN-Messungen. An jedem Potentialschritt wurde ein RAMAN-Spektrum aufgenommen. Nach etwa einem Drittel der Dauer der Potentialstufe wurde die RAMAN-Messung gestartet. Es wurde zwischen 0.1 % und 5 % der Laserintensität verwendet bei einer Messzeit zwischen einer und 20 Minuten.

### SERS-Untersuchung der Pyridindesorption

Zur SERS-Aktivierung der Silberoberfläche, wurde das Verfahren von Busby *et al.* verwendet.<sup>[41]</sup> Dabei wird die polierte Silberlektrode als Arbeitselektrode in einen Elektrolyten aus 1 mM AgNO<sub>3</sub>-Lösung getaucht. Als Gegenelektrode diente eine Glaskohlenstoffelektrode und als Referenzelektrode ein Silberdraht. Es wurden -0.7 V angelegt, bis eine kumulierte

Ladung von  $-200 \mu\text{C cm}^{-2}$  geflossen war. Die Elektrode wurde nach der Aktivierung gut mit Millipore-Wasser gewaschen, bevor sie in elektrochemischen Messungen eingesetzt wurde. Das weitere Vorgehen erfolgte analog zu den *in situ* SHINERS-Untersuchungen.

### 3.7.2 Solid electrolyte interphase-Bildungsexperimente

Die in Abb. 23 gezeigte Ramanzelle wurde für die Untersuchungen an der SEI angepasst. Statt einer Silberelektrode, wurde eine Glaskohlenstoffelektrode mit einem Durchmesser von 0.8 cm und demnach einer Fläche von  $0.503 \text{ cm}^2$  verwendet, die von 0.2 cm PEEK (Polyetheretherketon) umhüllt ist. Vor dem Einbau der Elektrode wurden SHINs als SHIN-Dispersion aufgetropft und für mindestens zwei Stunden im Unterdruck (ca. 0.6 bar) bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet. Als Referenzelektrode diente Lithium, welches mit einem dafür vorgesehenen Stromabnehmer von *rhod instruments* frisch ausgestanzt wurde. Statt dem vergoldeten Ring wurde, wie in Abb. 24 gezeigt ist, ein PEEK-Ring verwendet. Für die Gegenelektrode wurde ein frisches Stück Lithium von einer Länge von ca. 2 cm, einer Höhe von etwa 4 mm und einer Dicke von 2 mm vorbereitet, in die Zelle gelegt und unter einen Silberdraht, wie in Abb. 24 dargestellt ist, geklemmt und dadurch kontaktiert. Um einen definierten Abstand zwischen dem Glas und der Elektrode einzustellen, wurde ein selbst entworfener Abstandshalter mit einer Dicke von  $500 \mu\text{m}$  verwendet, der nicht auf der Glaskohlenstoffelektrode liegt. Zur Erleichterung des Zusammenbaus wurde die Zelle erst verschlossen und über einen weiteren Einlass mit dem *filing kit* von *rhod instruments* mit Elektrolyt befüllt.

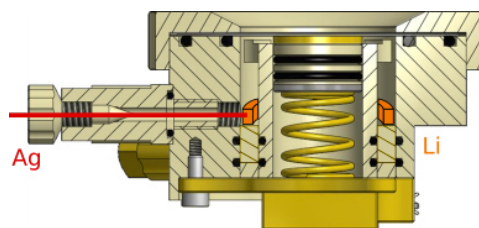


Abbildung 24: Für SEI-Experimente modifizierte TSC Raman von *rhod instruments*, abgeändert.<sup>[110]</sup>

Der Bau der Zelle und die Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Elektrolyt wurde  $1 \text{ mol l}^{-1}$  Lithiumhexafluorophosphat in einem Gemisch aus Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat im Volumenverhältnis von 3:3:4 verwendet.

Die SEI-Bildung erfolgte durch die Messung eines Cyclovoltammogramms mit einer Scanrate von  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  im Potentialbereich von 3 V gegen Lithium bis 0.01 V. Es wurden jeweils drei Zyklen aufgenommen. Eine weitere verwendete SEI-Bildungsmethode war die galvanostatische Bildung, wobei eine konstante Stromdichte von  $-20 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$  bzw.  $-40 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$  angelegt wurde, bis das Abbruchpotential von 0.01 V gegen Lithium erreicht wurde. Anschließend wurde mit einer im Betrag gleichen, positiven Stromdichte das Potential auf 3 V erhöht.

Zur Charakterisierung der SEI wurden jeweils vor und nach der Bildung Impedanzspektren im Frequenzbereich von  $10^5$  bis 1 bzw. 0.1 Hz bei einer Amplitude von 5 mV aufgenommen. Im Anschluss wurde jede halbe Stunde eine weitere Impedanzmessung durchgeführt. Um die Passivierung der SEI und die Dichtigkeit der Zelle zu überprüfen, wurde im Anschluss ein weiterer galvanischer Zyklus und ein Impedanzspektrum gemessen.

Simultan wurden RAMAN-Spektren vor und nach der Bildung aufgenommen. Aufgrund der kurzen Dauer der galvanostatischen SEI-Bildung konnten keine bis wenige RAMAN-Spektren während der Bildung gemessen werden. Die Laserintensität und die Messzeit wurden jeweils auf die Qualität der Messungen angepasst. Zur Steuerung der Intensität wurden Blenden mit 0.1 % bis 5 % Durchlass verwendet. Die Messzeit betrug zwischen einer Minute bis einer halben Stunde.

### 3.8 Durchführung elektrochemischer Vergleichsmessungen

Zum Vergleich der elektrochemischen Messdaten, die aus den Messungen in der Ramanzelle hervorgehen, wurde die Pyridindesorption und SEI-Bildung jeweils in der *surface cell* von *rhv instruments* durchgeführt. Im Folgenden werden die Unterschiede zur Messung in der Ramanzelle erläutert.

#### Pyridindesorption von Silber

Im Gegensatz zu den Messungen in der Ramenzelle wurde eine Glaskohlenstoffelektrode von *rhv instruments* als Gegenelektrode und ein Platindraht als Referenzelektrode verwendet. Es wurde auf eine Mikroreferenzelektrode verzichtet, da diese die Impedanzspektren verzerrt. Das Potential des Platindrahtes wurde gegen eine Ag/AgCl-Mikroreferenz von *rhv instruments* im verwendeten Elektrolyten bestimmt und beträgt 0.43 V. Der Durchmesser der Arbeitselektrode betrug 0.3 cm, wodurch sich eine Fläche von  $0.283 \text{ cm}^2$  ergibt. Es wurden Cyclovoltammogramme bei Scanraten von 50 bis  $10 \text{ mV s}^{-1}$  gemessen. Anschließend wurde das Potential zyklisch um je 50 mV im Potentialbereich des gemessenen Cyclovoltammogramms variiert und bei jedem Potential nach einer Stabilisationszeit von einer Minute ein Impedanzspektrum aufgenommen. Die Spannungsamplitude der Impedanzmessung wurde auf 5 mV festgelegt und in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 0.1 Hz gemessen. Als Blindprobe wurde die selbe Prozedur an einem Elektrolyten aus 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung ohne Pyridin durchgeführt.

#### SEI-Bildung

Die SEI-Bildung wurde analog zur Bildung in der Ramanzelle durchgeführt. Der Durchmesser der Arbeitselektrode betrug 0.3 cm, was einer Fläche von  $0.283 \text{ cm}^2$  entspricht. Es wurde der gleiche Elektrolyt verwendet, der in den *in situ* RAMAN-Messungen angewendet wurde.

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Untersuchungen zur Pyridindesorption auf Silber und der Untersuchung zur Zusammensetzung der SEI vorgestellt und diskutiert. Die Auftragung der SHINs auf die Oberfläche von Silber bereitet einige Probleme, weswegen zunächst gezeigt wird, wie die SHINs nach der Auftragung auf der Oberfläche verteilt sind und wie sich die Verteilung auf die Verstärkung auswirkt. Die beste Auftragungsmethode wurde dann zur Untersuchung von adsorbierten Pyridin auf der Silberoberfläche verwendet um das potentialabhängige Desorptionsverhalten zu untersuchen. Dieses System wurde bereits von einigen Gruppen mittels SERS und SHINERS charakterisiert und stellt ein gutes und einfaches System für SHINER-Testmessungen dar.<sup>[23,42,50,111–113]</sup> Aus dem Fazit dieser Untersuchungen soll hervorgehen, wie SHINERS-Daten ausgewertet werden können und auf welche Informationen zuverlässig und reproduzierbar geschlossen werden kann.

Mit den Erfahrungen aus den Messungen an Pyridin wird anschließend die SEI auf Kohlenstoffelektroden untersucht. Hierbei handelt es sich um ein Modellsystem, dessen Grenzfläche der einer Graphitelektrode in Lithiumionen-Batterien ähnelt. Die verwendete Glaskohlenstoffelektrode lässt im Gegensatz zu Graphit keine Interkalation von Lithiumionen zu und ihre Oberfläche ist definiert und glatt, wodurch die Untersuchung der Grenzphase erleichtert wird. Durch die in-situ SHINER-Messungen an der SEI soll vor allem die Zusammensetzung der SEI untersucht und mit Literaturangaben verglichen werden. Da der Widerstand nach der Bildung der SEI sich einer starken Veränderung unterzieht, wird untersucht, ob auch eine chemische Veränderung auftritt.



## 4.1 SHIN-Auftragung

Die herkömmliche Methode zum Auftragen der SHINs besteht darin, einen Tropfen der SHIN-Dispersion auf die Oberfläche zu geben und diesen eintrocknen zu lassen.<sup>[114]</sup> Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile dieser Methode mit zwei alternativen Auftragungsmöglichkeiten verglichen. Hierzu wird 4-ATP (4-Aminothiophenol) betrachtet, welches an eine Silberoberfläche gebunden ist. In Abb. 25 ist sowohl das RAMAN-Spektrum vom Reinstoff, als auch adsorbiert auf Silber, zu sehen.

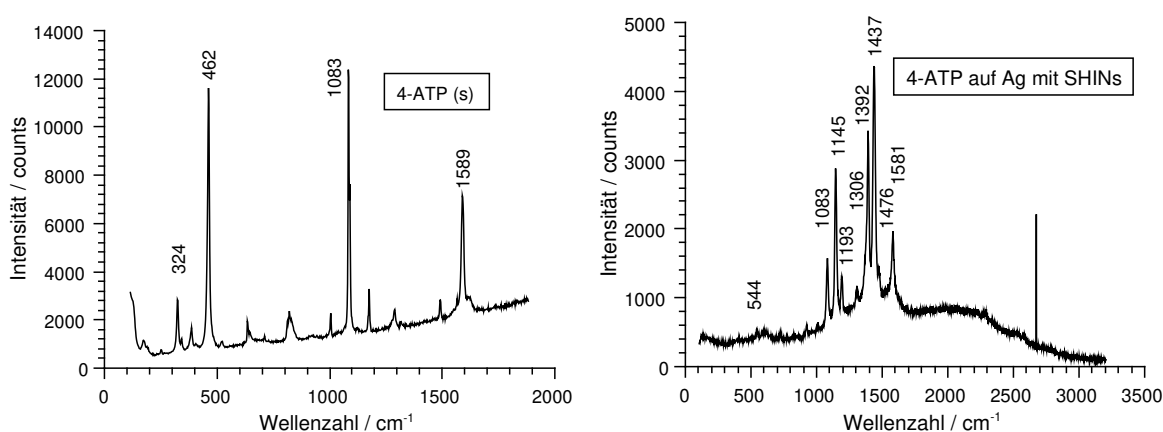


Abbildung 25: RAMAN-Spektrum von 4-ATP als Feststoff (links) und gebunden an eine Silberoberfläche mit SHINs (rechts).

Für die Betrachtung der Güte der Auftragungsmethoden wird das prominenteste Signal bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Während der AFM-Messungen werden in einem Raster von  $24 \times 24$  Punkten RAMAN-Spektren aufgenommen. Für jedes Spektrum wird das Signal bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  integriert und das Integral als Karte aufgetragen. Aus den AFM-Bildern kann unter Berücksichtigung des durchschnittlichen SHIN-Durchmessers von  $138\text{ nm}$  auf die Anzahl der Multilagen von SHINs auf der Oberfläche geschlossen werden. Mit dieser Methode wird neben der Topographie-Information zusätzlich die Stärke der RAMAN-Streuung innerhalb des AFM-Bildes erhalten. Dies ermöglicht es, auf die Korrelation zwischen SHIN-Verteilung und Verstärkung des RAMAN-Signals durch die SHINs zu schließen. Nach der Vorstellung aller SHIN-Auftragungsmethoden wird der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Multilagen und der resultierenden RAMAN-Intensität geklärt (s. S. 70). Bei dem Vergleich von verschiedenen Messungen ist zu beachten, dass die absolute Intensität des RAMAN-Signals

nicht direkt miteinander verglichen werden kann, da die Intensität von zu vielen Faktoren abhängig ist.<sup>[115]</sup> Das größte Hindernis beim direkten Vergleich der Messungen untereinander ist die Abnahme der SHIN-Qualität und damit der Verstärkung mit der Zeit. Eine quantitative Betrachtung ist somit nur innerhalb einer Messung zuverlässig.

### Auftropfen von SHIN-Dispersion

Zunächst wird die übliche Auftragung durch Auftropfen und Eintrocknen betrachtet. Wie in den Abbildungen 26 bis 28 zu sehen ist, verteilen sich die SHINs ungleichmäßig auf der Oberfläche. Durch das Eintrocknen bildet sich ein Trocknungsrand, wodurch die Oberfläche in vier verschiedene Zonen einteilbar ist: Inneres vom Tropfen, innere Seite des Trocknungsrand, äußere Seite des Trocknungsrand und außerhalb vom Tropfen. Im letzteren Fall ist die SHIN-Dichte so gering, dass keine Verstärkung erfolgt (vgl. Abb. 28). Auch im Inneren des Tropfens ist schon optisch erkennbar, dass die SHIN-Dichte gering ist. In Abb. 26 ist ein AFM-Bild und die Intensität des SHINERS-Signals gezeigt.

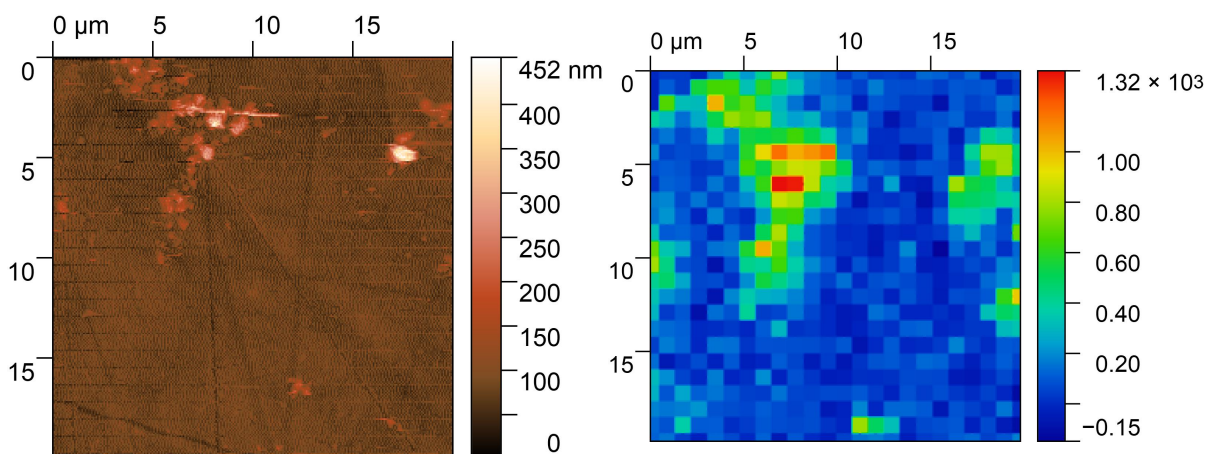


Abbildung 26: *AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei 1083 cm<sup>-1</sup> (rechts) der SHIN-Verteilung im Inneren des Tropfens nach Auftropfen der SHIN-Dispersion.*

Das AFM-Bild zeigt, dass ein Großteil der Fläche nicht von SHINs bedeckt ist. Agglomerationen von SHINs bilden unterschiedlich große Inseln, die bis zu vier Lagen SHINs enthalten. Die SHIN-Inseln sind deutlich in den RAMAN-Messungen erkennbar, wohingegen die SHIN-freie Oberfläche sehr wenig bis kein Signal erzeugt. Durch den höheren Bedeckungsgrad

von SHINs in den Inseln werden höhere RAMAN-Signale erzeugt. Allerdings sind in diesen Bereichen auch mehr Multilagen an SHINs enthalten, was wiederum zu einer Verringerung des Signals führen kann, wie beispielsweise an der hohen SHIN-Insel am rechten Rand des Bildes zu erkennen ist (vgl. auch Abb. 37 auf S. 71). Da das auf der Oberfläche adsorbierte 4-ATP nur von der ersten Lage der SHINs verstärkt werden kann, ist diese Beobachtung sinnvoll.

Schon optisch kann, wie auch in Abb. 27 gezeigt ist, eine Anhäufung der SHINs an der Innenseite des Trocknungsrandes beobachtet werden. Die AFM-Aufnahme zeigt eine flächendeckende Verteilung mit bis zu etwa 18 Multilagen (vgl. Abb. 27). Aufgrund des hohen Bedeckungsgrades ist die Verstärkung fast über die gesamte vermessene Fläche ausreichend. Beim Vergleich des AFM-Bilds mit dem RAMAN-Signal in Abb. 27 lässt sich eine Antikorrelation zwischen der Anzahl an Multilagen und der Stärke des RAMAN-Signals beobachten. Dementsprechend beeinflussen viele Multilagen an SHINs die gemessene Verstärkung negativ, was bereits in Abb. 26 beobachtet wurde und ab S. 71 genauer diskutiert wird.

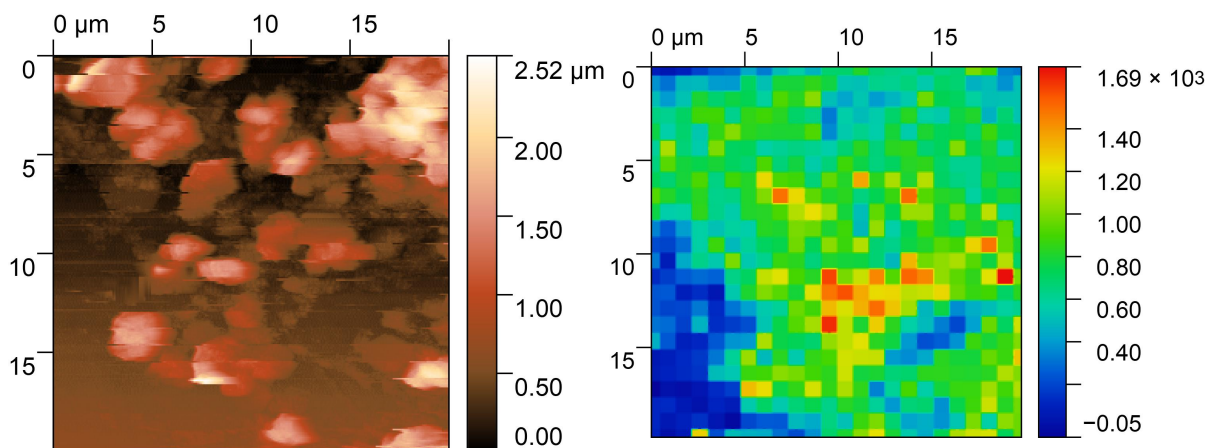


Abbildung 27: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung an der Innenseite des Trocknungsrandes des Tropfens nach Auftropfen der SHIN-Dispersion.

Die Außenseite des Trocknungsrandes ist ähnlich zum Rest des Trocknungsrandes, welcher sich durch ein moderates RAMAN-Signal und einige Multilagen an SHINs auszeichnet. Abb. 28 zeigt den Übergang von bis zu 15 Multilagen an SHINs bis zu keinen SHINs außerhalb des

Tropfens. An diesem Übergang sind Bereiche mit wenigen Multilagen an SHINs zu erkennen, die eine gute Verstärkung bewirken.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die SHINs sehr inhomogen auf der Fläche verteilt sind. Es gibt sowohl Stellen, die wenige Multilagen aufweisen und somit ein gutes Signal erzeugen, als auch Stellen mit zu vielen Multilagen oder zu wenigen SHINs, wodurch das Signal niedriger ausfällt. Eine geeignete Messstelle zu finden ist ohne Betrachtung von AFM-Aufnahmen erschwert und zeitaufwändig.

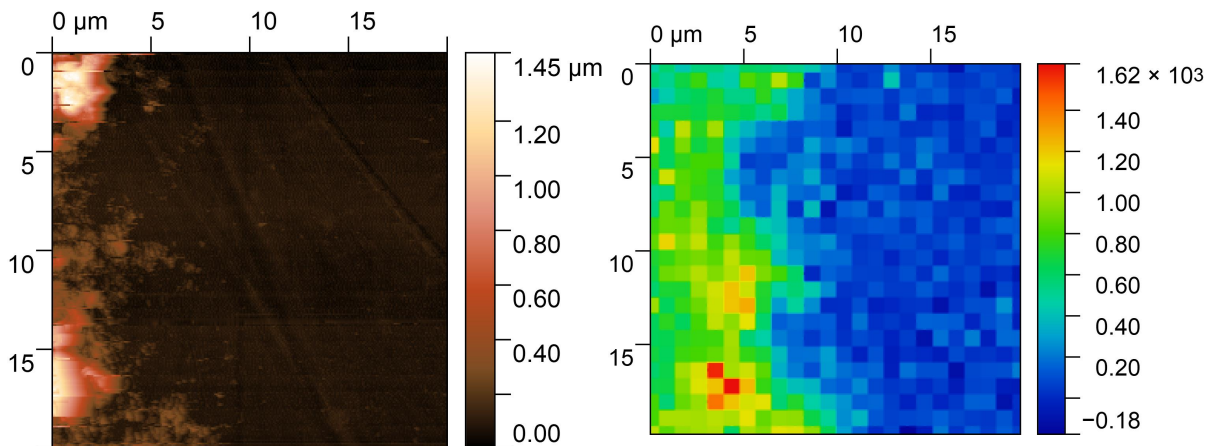


Abbildung 28: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung an der Außenseite des Trocknungsrandes des Tropfens nach Auftropfen der SHIN-Dispersion.

### Aufsprühen von SHIN-Dispersion

Zur Verbesserung der Bedeckung der Oberfläche wurde die SHIN-Dispersion aufgesprüht statt aufgetropft. Dabei werden weniger Multilagen erwartet, da gesprühte Tropfen kleiner sind. Abb. 29 zeigt die SHIN-Verteilung und die zugehörige RAMAN-Verstärkung nach Aufsprühen der SHINs.

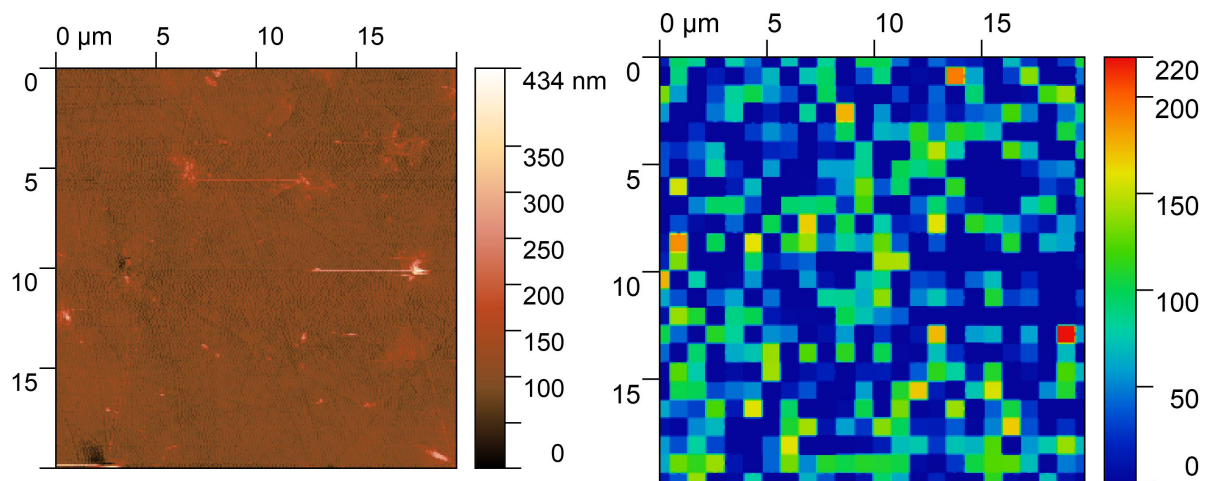


Abbildung 29: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung nach Aufsprühen der SHIN-Dispersion.

Es sind fast keine SHINs vorhanden, was ein geringes bis kein RAMAN-Signal zur Folge hat. Eine zu geringe Bedeckung erzeugt zu wenig *hotspots*, welche entscheidend für die Höhe der Verstärkung sind.

Nach dem Aufsprühen der SHIN-Dispersion können optisch einzelne „Flecken“ beobachtet werden. Abb. 30 zeigt, dass die SHIN-Bedeckung hier deutlich höher ist, was zu einem besseren Signal führt.

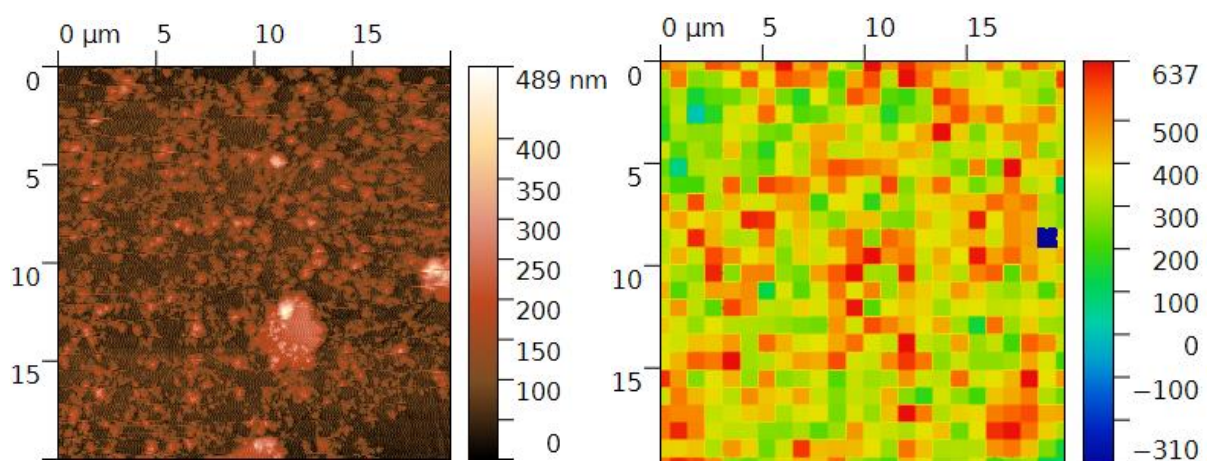


Abbildung 30: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung an einem „Fleck“ nach Aufsprühen der SHIN-Dispersion.



Um die SHIN-Dichte auf der gesamten Oberfläche zu erhöhen, wurde der Aufsprüh-Schritt drei Mal wiederholt. Abb. 31 zeigt das Ergebnis. Die Bedeckung wurde im Vergleich zur einfachen Auftragung in Abb. 29 erhöht, allerdings zeigt ein Großteil der Fläche noch wenig bis kein Signal.

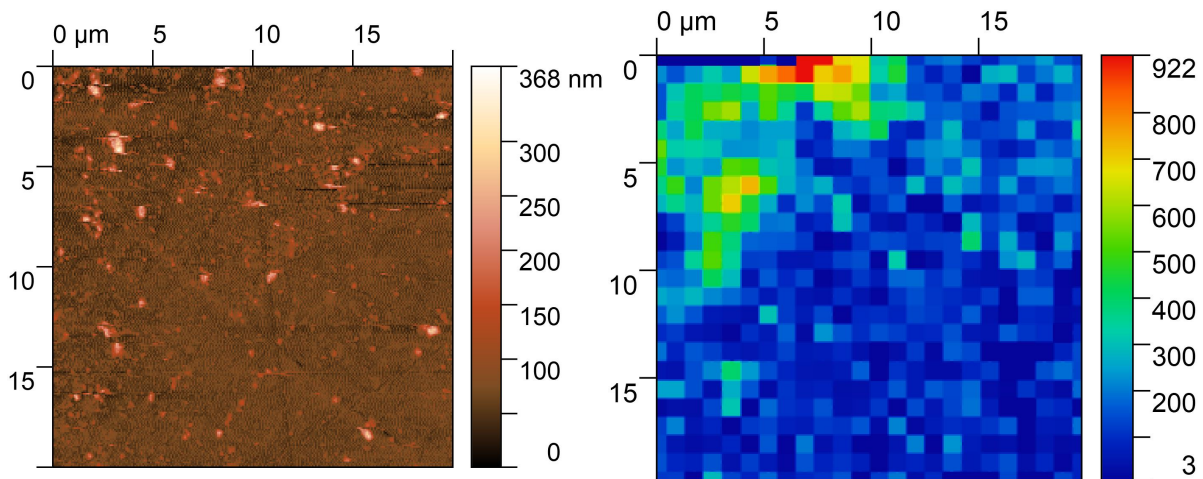


Abbildung 31: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung nach dreifachem Aufsprühen der SHIN-Dispersion.

Auch nach dreifachem Auftragen der SHIN-Dispersion zeigen sich „Flecken“ mit einer erhöhten SHIN-Dichte auf der Oberfläche (vgl. Abb. 32). Beim Vergleich mit einmaligen Aufsprühen (s. Abb. 30) wurden mehr Multilagen erhalten. Das RAMAN-Signal ist innerhalb des „Flecks“ gleichmäßig gut.

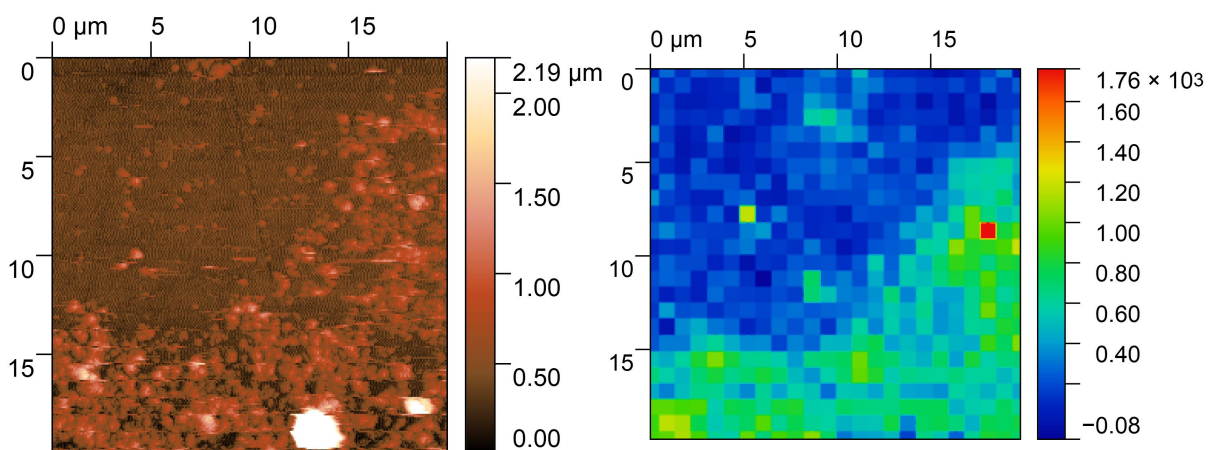


Abbildung 32: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung an einem „Fleck“ nach dreifachem Aufsprühen der SHIN-Dispersion.

Bei dieser Auftragungsmethode ist die Verteilung der SHINs ebenfalls inhomogen, allerdings ist die Suche nach einem geeigneten Messort einfacher. Die „Flecken“ sind auch im Lichtmikroskop sichtbar und die Intensität ist hier flächendeckend gut.

### Sedimentation von SHINs

Um das Problem der Trocknungsråder zu umgehen, werden die SHINs aus der SHIN-Dispersion sedimentiert. Dafür wurde die Oberfläche in eine SHIN-Dispersion für mehr als zehn Stunden eingelegt bis die Lösung klar war.

Abb. 33 zeigt die SHIN-Verteilung und das daraus folgende RAMAN-Signal. Die Verteilung der SHINs ist in diesem Fall deutlich gleichmäßiger als bei den bereits gezeigten Auftragungsmethoden, allerdings werden auch hier bis zu zehn Multilagen an SHINs gemessen. Der gezeigte Ausschnitt ist repräsentativ für die gesamte Oberfläche. Das Signal ist durchgängig gut, bis auf wenige kleine Bereiche, in denen zu viele Multilagen vorliegen, oder zu wenig SHINs vorhanden sind.

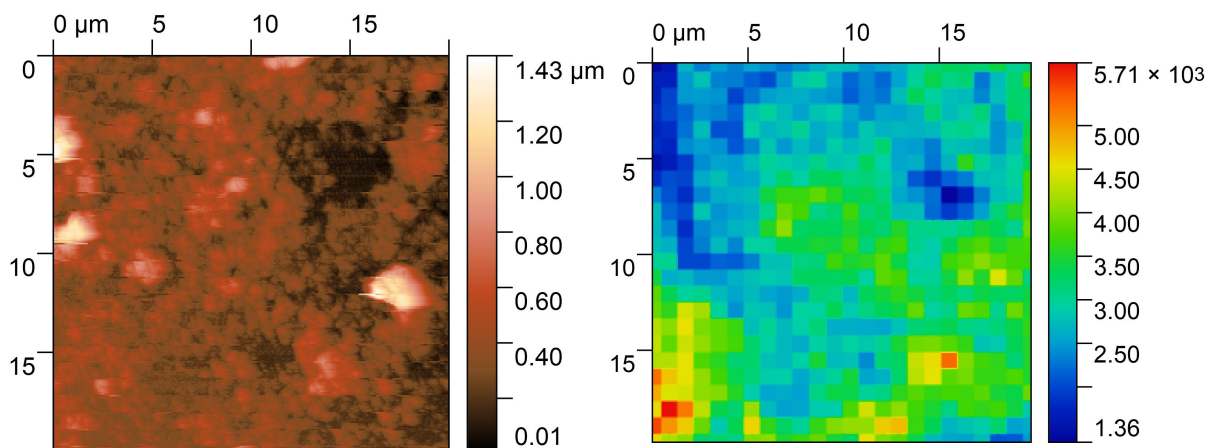


Abbildung 33: *AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei 1083 cm<sup>-1</sup> (rechts) der SHIN-Verteilung nach Sedimentation der SHINs.*

Um die Bereiche mit Multilagen einzudämmen, wurde aus einer SHIN-Dispersion mit halbierten Konzentration sedimentiert. Wie in Abb. 34 zu sehen ist, sind trotzdem Bereiche mit bis zu elf SHIN-Lagen vorhanden. Der Großteil der Fläche ist mit SHINs bedeckt, allerdings gibt es im Vergleich zur Probe in Abb. 33 mehr Stellen mit zu wenigen SHINs, was zu einer geringen Verstärkung führt (vgl. auch Abb. 72 im Anhang auf S. 138).

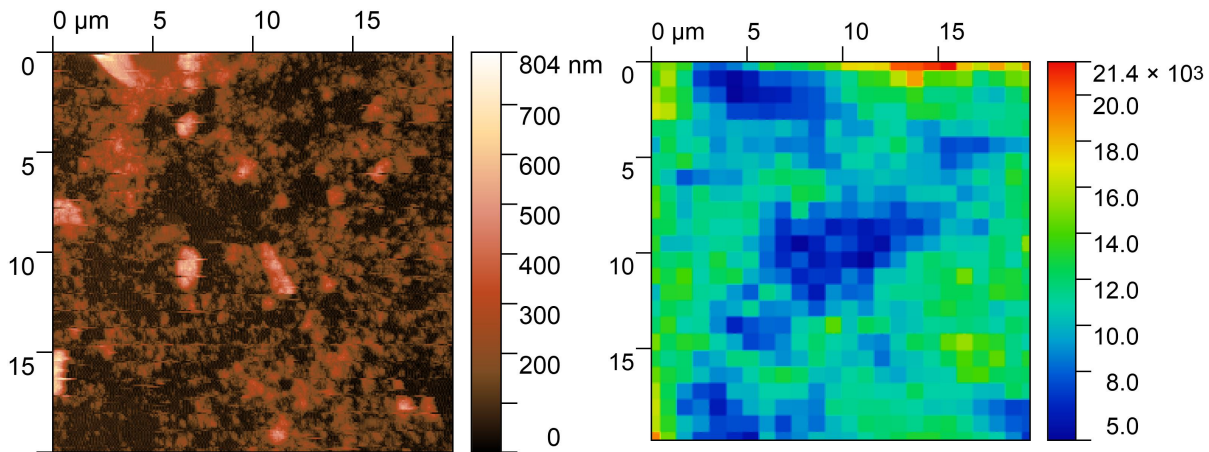


Abbildung 34: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  der SHIN-Verteilung nach Sedimentation der SHINs aus einer halb verdünnten SHIN-Dispersion.

Die SHINs haften, nachdem sie aufgebracht wurden, stark an der Oberfläche. Dementsprechend wurde versucht, nach der Sedimentation der SHINs aus der konzentrierten Dispersion die Multilagen mit destilliertem Wasser abzuwaschen. Das Ergebnis ist in Abb. 35 gezeigt. Das Abwaschen der Oberfläche führt nicht zur erhofften Verringerung der Multilagen, sondern zur Erhöhung der Fläche ohne ausreichende SHIN-Bedeckung.

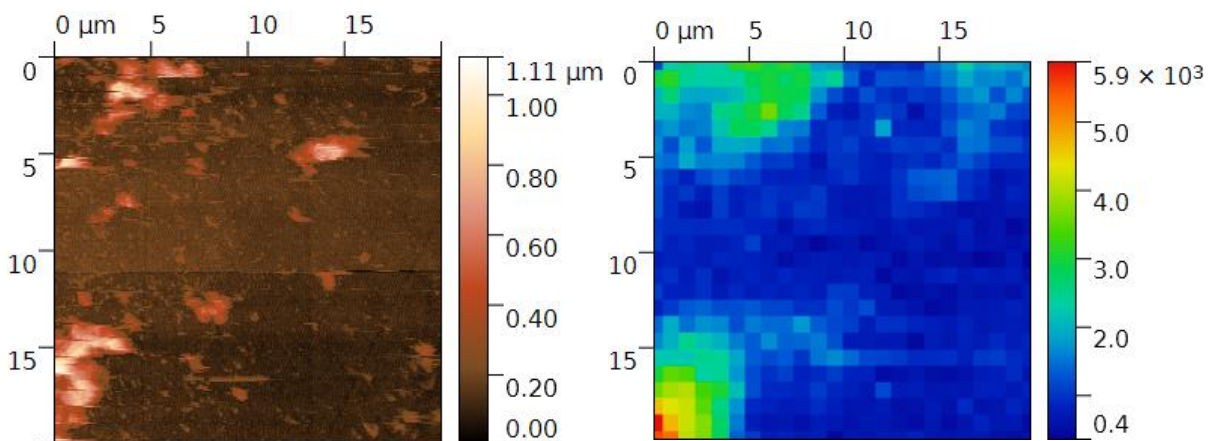


Abbildung 35: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung nach Sedimentation der SHINs und anschließendem Waschen.



Da die SHINs zur Agglomeration neigen, wodurch Multilagen gebildet werden, wurde die SHIN-Dispersion vor der Sedimentation auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Die Oberflächenladung der  $\text{MnO}_2$ -Hülle ist bei diesem pH-Wert hoch, wodurch sich die Partikel abstoßen sollten.<sup>[116]</sup> Abb. 36 zeigt, dass die Partikel weiterhin agglomerieren und große Teile der Oberfläche demnach fast keine SHINs aufweisen.

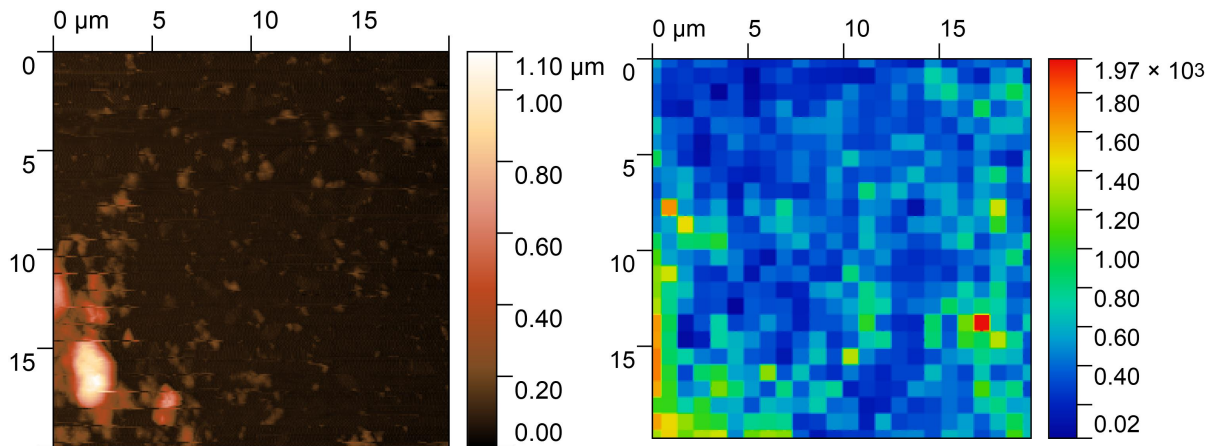


Abbildung 36: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung nach Sedimentation der SHINs bei  $\text{pH} \approx 10$ .

### Einfluss der Anzahl der Multilagen auf die Intensität

Um den Einfluss der Anzahl der Multilagen auf die RAMAN-Intensität zu ermitteln wurde die Höhe aus den AFM-Bildern mit der Intensität an diesem Messort verglichen. Die Höhen wurden in Multilagenbereiche eingeteilt. Einer Höhe von bis zu dem halben Durchmessers der SHINs wurden aufgrund der Oberflächenrauhigkeit null SHIN-Lagen zugeordnet. Bei einer Höhe zwischen der Hälfte des SHIN-Durchmessers bis zu  $\frac{3}{2}$  des SHIN-Durchmessers wird von einer Lage SHINs ausgegangen. Die darauffolgenden Lagen wurden analog eingeteilt. Die Intensitäten wurden für jeden Multilagenbereich gemittelt. Da die Intensitäten verschiedener Messungen nicht direkt miteinander verglichen werden können, wurden die gemittelten Intensität auf den höchsten Wert der jeweiligen Messung normiert. Zur Erstellung von Abb. 37 wurden die AFM-RAMAN-Messungen, die in den Abb. 26 bis 36 und 72 dargestellt sind ausgewertet und wiederum gemittelt. Die zwei Messungen, die besonders viele Multilagen

zeigen (vgl. Abb. 27 und 32), wurden separat aufgetragen und sind auf der linken Seite der Abbildung nicht enthalten. Die Messung, die in Abb. 29 dargestellt ist, wurde nicht berücksichtigt, da sie zu wenige Multilagen aufweist.

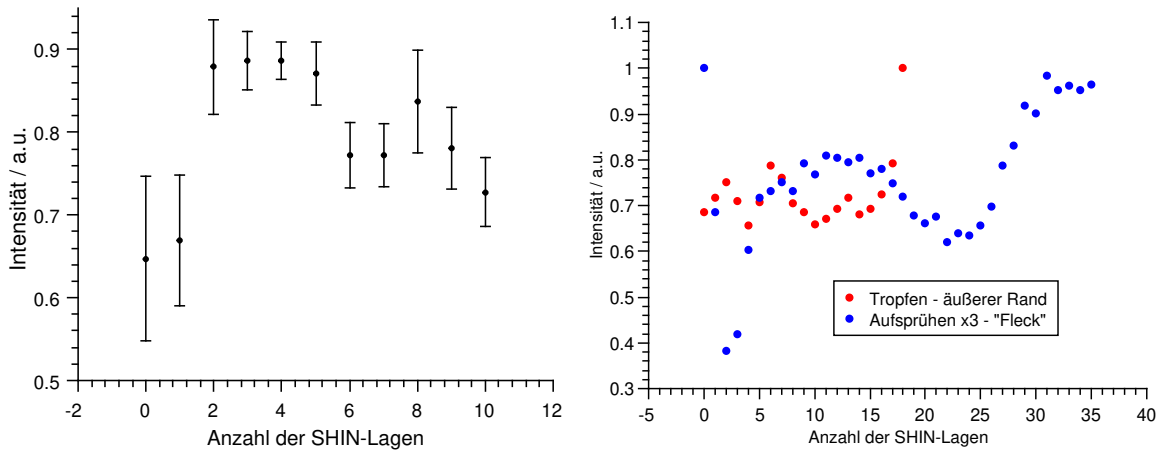


Abbildung 37: Aus mehreren Messungen gemittelte RAMAN-Intensitäten (links) und die Intensitäten aus den Messungen in Abb. 27 und 32 (rechts) in Abhängigkeit der Anzahl der Multilagen.

Durch die Mittelung der meisten AFM-RAMAN-Messungen ist ein einheitlicher Trend beobachtbar (vgl. Abb. 37 links). Liegt eine Submonolage oder Monolage vor, ist die Verstärkung des RAMAN-Signals am geringsten. Bei einer Zahl von zwei bis fünf Multilagen ist die Intensität gleichbleibend gut, während sie bei mehr als sechs Multilagen anfängt zu sinken. Demnach ist eine Bedeckung mit zwei bis fünf Multilagen an SHINs optimal zur Untersuchung mit SHINERS. Normalerweise sollte eine Monolage an SHINs die höchste Intensität erzeugen, die hier bestimmte, niedrige Intensität lässt sich jedoch auf die Auswerteprozedur zurückführen, da sobald die Höhe im AFM-Bild der eines Nanopartikels entspricht zu einer Monolage zugeordnet wird, obwohl dieser auch Teil einer wenig verstärkenden Submonolage sein kann. Allgemein ist zu erwähnen, dass aufgrund der geringen Auflösung der RAMAN-Intensitätsbilder nicht genau auf die Struktur in diesem Oberflächenbereich geschlossen werden kann, weswegen die Daten immer als Mittel über diese Bereiche gesehen werden müssen. Einzelne höhere Werte für eine bestimmte Anzahl an Lagen können auch durch die Nähe zu besonders gut verstärkenden Strukturen hervorgerufen werden. Eine eventuelle

Verschiebung des AFM-Bilds zur Karte der RAMAN-Signale ist nicht auszuschließen und kann zur Verfälschung der Daten führen.

Bei Betrachtung der Intensitäten in Abb. 37 auf der rechten Seite wird deutlich, dass diese einen anderen Verlauf zeigen als die auf der linken Seite. Der Intensitätsverlauf, der sich aus den Messungen aus Abb. 27 ergibt, ist über die Zahl an SHIN-Lagen nahezu konstant, was eventuell durch eine Verschiebung des AFM-Bilds zu der Karte der RAMAN-Signale zustande kommt. Auch der Intensitätsverlauf, der aus den Bilder in Abb. 32 bestimmt wurde, unterscheidet sich von dem der restlichen Messungen. Da die meisten Messungen den Verlauf, der auf der linken Seite von Abb. 37 dargestellt ist, zeigen und sich dieser logisch erklären lässt, wird an der Aussage festgehalten, dass zwei bis fünf Lagen an SHINs sich gut für eine SHINER-Messung eignen. Li *et al.* berichten von einer bis drei Multilagen, die sich positiv auf die gemessene Intensität auswirken und geben dabei zu bedenken, dass eine Bedeckung unterhalb einer Monolage ebenfalls zu niedrigen Intensitäten der SHINER-Messung führen kann.<sup>[36]</sup>

### Vergleich der Methoden

Das Ziel ist es, eine Auftragungsmethode zu finden, die eine gleichmäßige Verteilung der SHINs bewirkt, sodass der Bedeckungsgrad und die Verstärkung hoch sind. Multilagen haben dabei einen negativen Einfluss auf die Verstärkung. Eine zu geringe SHIN-Dichte führt zu keinem bis zu einem geringen Signal.

Die gängige Methode zum Aufbringen der SHINs - das Auftropfen und Eintrocknen von SHIN-Dispersion - bewirkt, wie in den Abbildungen 26 bis 28 gezeigt, eine sehr inhomogene Verteilung der SHINs. Der größte Teil der Oberfläche ist nicht von SHINs bedeckt und an Stellen, wo der Bedeckungsgrad hoch ist, werden viele Multilagen beobachtet. Auf einer hellen, glatten Silberoberfläche können Ansammlungen von SHINs leicht optisch ausgemacht werden. An diesen Stellen sind SHINER-Messungen möglich, allerdings ist bei zu vielen Multilagen die Signalstärke nicht optimal. Bei rauen, dunkleren Proben (z.B. Graphit) ist das Finden einer geeigneten Messposition deutlich schwieriger. Der Vorteil dieser Auftragungsmethode besteht in ihrer Schnelligkeit und Einfachheit.

Das Aufspühen von SHIN-Dispersion benötigt mehr Zeit, ein entsprechendes Gerät und ist im Allgemeinen etwas aufwändiger. Das Ergebnis ist nicht bedeutend besser als bei der ersten Methode (vgl. Abb. 29 und 30). Die Bedeckung mit SHINs ist inhomogen und auf die gesamte Oberfläche betrachtet zu gering. Auch nach mehrfachen Wiederholens des Aufsprüh-Schritts zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bei der Auftragung durch Auftropfen. Diese Methode ist demnach nicht empfehlenswert, da sie keine Vorteile gegenüber dem Auftropfen bringt, zudem noch aufwändiger ist und das Vorhandensein zusätzlicher Geräte voraussetzt.

Die Sedimentation der SHINs aus der Dispersion hat sich als die erfolgversprechendste Methode herausgestellt. Die Bedeckung der Oberfläche ist hier mit Abstand am Besten, was die Suche nach einer geeigneten Messposition auch für raue oder dunkle Proben erleichtert, sofern davon ausgegangen werden kann, dass die Rauigkeit keinen Einfluss auf das Resultat der Aufbringungsmethoden hat. Das weiterhin bestehende Problem der Multilagen konnte durch nachträgliches Waschen oder eine Änderung der Oberflächenladung der Partikel nicht behoben werden (vgl. Abb. 33, 35 und 36). Durch Verwendung einer geringer konzentrierten SHIN-Dispersion werden weniger Multilagen erhalten, allerdings ergibt sich dadurch ein geringerer Bedeckungsgrad (vgl. Abb. 34). Der zeitliche Aufwand ist im Vergleich zum Auftropfen höher, allerdings ist die Durchführung nicht komplizierter und es wird kein zusätzliches Gerät gebraucht.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für helle, glatte Proben sich eine Auftragung mittels Auftropfen eignet, falls eine schnelle Messung gewünscht ist, die keine großen Ansprüche an die Signalstärke stellt. Da die Signalstärke bei der Untersuchung von Pyridin auf Silber entscheidend ist, muss der höhere zeitliche Aufwand der Sedimentierungsmethode in Kauf genommen werden. Hier wird die verdünntere Dispersion verwendet, um eine höhere Verstärkung zu erhalten, da Stellen mit wenig SHINs leicht auszumachen sind. Bei Proben, die rau oder dunkel sind, empfiehlt sich eine Sedimentation mit einer höheren Konzentration der SHIN-Dispersion. Dies stellt sicher, dass die Signalstärke unabhängig von der Messposition über die gesamte Oberfläche ähnlich ist, was die Durchführung der Messung enorm erleichtert.

## 4.2 Pyridindesorption auf Silber

Anhand elektrochemischer Messungen und RAMAN-Spektroskopie wird das Desorptionsverhalten von Pyridin auf Silber untersucht. Ziel ist ein genaueres Verständnis über SHINER-Messungen zu erlangen, sodass diese Methode sinnvoll in komplexeren, praxisnahen Systemen angewendet und verstanden werden kann.

### 4.2.1 Elektrochemische Untersuchung der Pyridindesorption auf Silber

Die Pyridindesorption auf Silber wurde bereits an Einkristalloberflächen von Hamelin *et al.* durchgeführt.<sup>[52]</sup> Je nach Oberfläche wurde für eine Pyridin-Konzentration von 0.5 mM ein mittleres Desorptionspotential von -0.75 V gegen SCE (*saturated calomel electrode*) und somit -0.69 V gegen Ag/AgCl bestimmt.<sup>[51–53]</sup> In Abbildung 38 sind zwei Cyclovoltammogramme (CV) einer 100 mM Leitsalz-Lösung gezeigt, von denen eine mit 0.5 mM Pyridin versetzt war und eine kein Pyridin enthält.

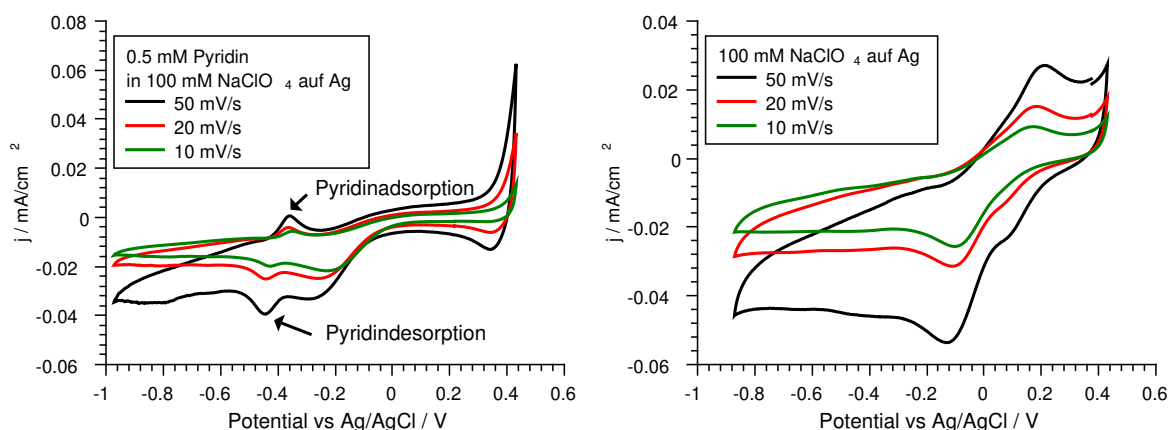


Abbildung 38: Cyclovoltammogramme von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung (links) und ohne Pyridin (rechts).

Im CV des Pyridin-haltigen Elektrolyten zeigen sich im anodischen und kathodischen Halbzyklus je ein Peak bei einem Halbstufenpotential von -0.4 V gegen Ag/AgCl. Diese Peaks weichen vom Desorptionspotential des Pyridins, welches Hamelin *et al.* bestimmt haben, deutlich ab. Dabei ist zu beachten, dass Unterschiede zwischen den Systemen vorliegen, wie z.B. die Art des Leitsalzes, die Konzentration des Leitsalzes und die Oberfläche des Silbers.

Bei Hamelin *et al.* zeigen sich Unterschiede von bis zu 0.2 V im Desorptionspotential des Pyridins, je nach vermessener Silbereinkristall-Oberfläche.<sup>[51–53]</sup> In den Experimenten zu dieser Dissertation wurde jedoch eine polykristalline Silberoberfläche verwendet, wodurch es zu noch stärkeren Abweichungen im Desorptionspotential kommen kann. Im Vergleich mit der Blindmessung im rechten Teil der Abb. 38 zeigt diese keine Peaks in diesem Potentialbereich. Durch den Vergleich der geflossenen Ladung bei Pyridindesorption und -adsorption soll bestimmt werden, ob es sich dennoch um diese handeln kann. Die berechneten Ladungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Es zeigt sich, dass die geflossene Ladung von ca.  $12 \mu\text{C cm}^{-2}$  gut mit dem Wert von Hamelin *et al.* ( $8 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) übereinstimmt.<sup>[53]</sup> Der Literaturwert wurde aus dem CV in dieser Publikation für den Elektrolyten mit 0.5 mM Pyridin abgeschätzt. Der Betrag der Ladung für den kathodischen und anodischen Halbzyklus sind identisch, wodurch auf einen reversiblen Vorgang geschlossen werden kann. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass Pyridin bei einem Potential von  $> -0.4 \text{ V}$  auf der Silberoberfläche adsorbiert ist.

Tabelle 7: Geflossene Ladungen, errechnet aus den Peakflächen der Cyclovoltammogramme von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche.

Scanrate / $\text{mV s}^{-1}$	anodisch/kathodisch	Ladung / $\mu\text{C cm}^{-2}$
50	kathodisch	12.5
50	anodisch	11.3
20	kathodisch	11.7
20	anodisch	12.7
10	kathodisch	12.2
10	anodisch	13.6
Literaturwert		
50	kathodisch	$\approx 8^{[53]}$

Zum Vergleich der Messergebnisse aus dem CV und den Kapazitäten, die mittels Impedanzspektroskopie bestimmt werden, wird die differentielle Kapazität  $C_d$  der Pyridindesorption bzw. -adsorption geschätzt. Hierfür werden die Peakstromdichte  $j_{max}$  aus dem CV abgelesen und mit der Scanrate  $v$ , wie in Gl. (52) gezeigt, verrechnet. Daraus ergibt sich eine differenti-

elle Kapazität von  $140 \mu\text{F cm}^{-2}$ , die etwa um den Faktor drei größer ist als bei Hamelin *et al.*, was jedoch durch die Unterschiede der Messsysteme hervorgerufen sein könnte.<sup>[51–53]</sup>

$$C_d = \frac{j_{max}}{v} = \frac{7 \mu\text{A cm}^{-2}}{0.05 \text{ V s}^{-1}} = 140 \mu\text{F cm}^{-2} \quad (52)$$

Zusätzlich zu den CVs wurden potentialabhängig Impedanzspektren sowohl von der Blindlösung als auch vom Pyridin-haltigen Elektrolyten aufgenommen. Die Spektren sind in den Abbildungen 39 und 40 dargestellt.

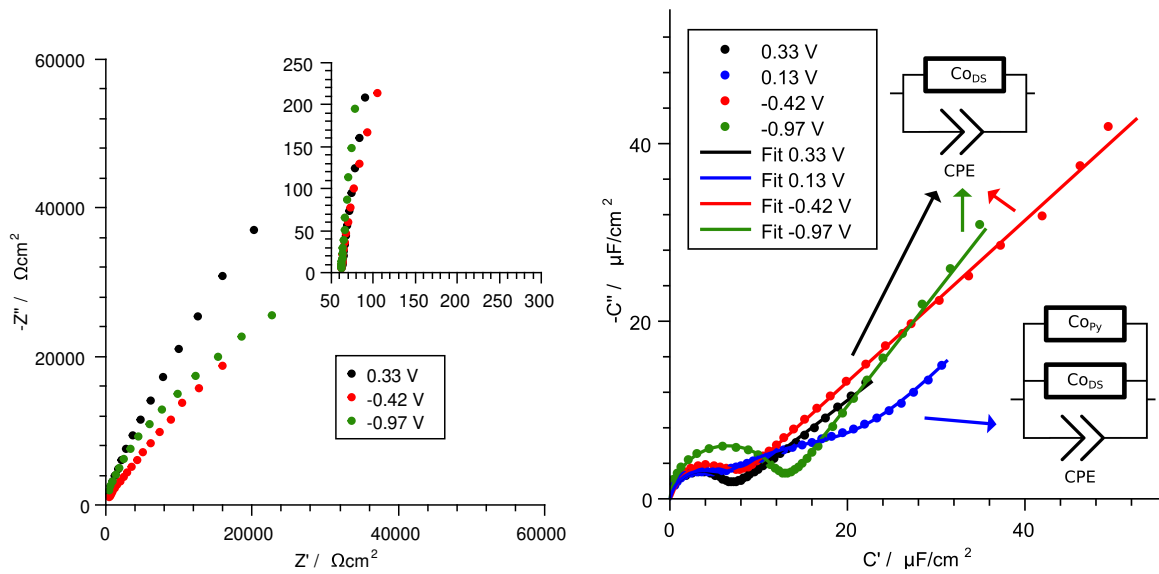


Abbildung 39: Nyquist-Auftragung der Impedanz mit Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs (links) und der komplexen Kapazität (rechts) von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung mit Fits und Äquivalentschaltkreisen.

Wie in Abb. 39 in der Nyquist-Auftragung der Impedanz deutlich wird, kann aus dieser Auftragsart in diesem Fall außer dem Elektrolytwiderstand, der dem Schnittpunkt mit der realen Achse entspricht, keine weitere Information entnommen werden. In der komplexen Kapazitätsebene hingegen können ein bis zwei Kapazitäten bestimmt werden. Unterhalb des Desorptionspotentials des Pyridins ist nur ein Prozess, der sich als ein Halbkreis zeigt, erkennbar. Die Breite des Kreises auf der Realachse entspricht der elektrochemischen Doppelschichtkapazität. Oberhalb von -0.4 V sind teilweise zwei Halbkreise zu beobachten. Der niederfrequenter Halbkreis kann dabei der Kapazität des adsorbierten Pyridins zugeordnet

werden. Wenn nur ein Halbkreis sichtbar ist, ist die Bestimmung der Doppelschichtkapazität durch Anpassung eines Äquivaltschaltkreises aus parallel geschalteten COLE-COLE-Element und einem CPE möglich. Wenn beide Prozesse deutlich sind, kann durch Anpassung eines Schaltkreises mit einem weiteren parallel geschalteten COLE-COLE-Element auch die Kapazität von adsorbierten Pyridin berechnet werden. Die Kapazitäten werden weiter unten beschrieben und sind in den Abbildungen 41 und 42 aufgetragen.

Zum Vergleich sind in Abb. 40 die Messergebnisse an der Bildlösung in der komplexen Kapazität aufgetragen. Es kann kein zweiter Halbkreis ausgemacht werden, unabhängig welches Potential angelegt wurde, sodass der Hochfrequenzbereich mit einem COLE-COLE-Element als Äquivalentschaltkreis angepasst werden kann. Die erhaltene Kapazität wird im Folgenden genauer betrachtet und entspricht der elektrochemischen Doppelschichtkapazität.

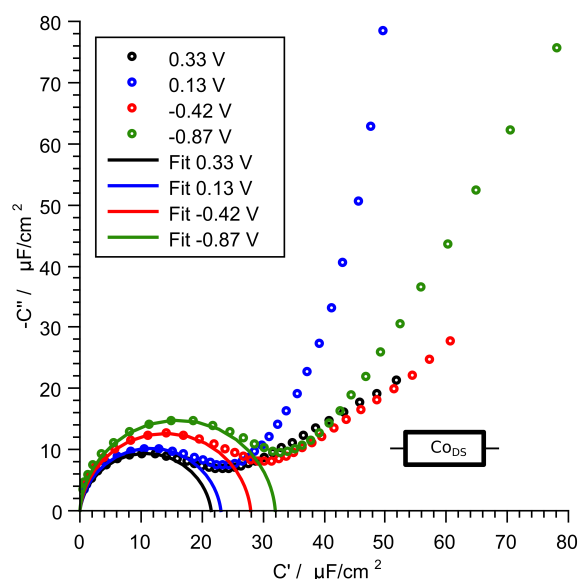


Abbildung 40: *NYQUIST-Auftragung der komplexen Kapazität von 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung mit Fit und Äquivalentschaltkreis.*

Für die Blindmessung ergeben sich die in Abb. 41 aufgetragenen Kapazitäten mit den dazugehörigen Zeitkonstanten  $\tau$ . Es zeigt sich eine mittlere Doppelschichtkapazität von  $27 \mu\text{F cm}^{-2}$ , welche vergleichbar mit Literaturwerten ist.<sup>[117,118]</sup> Im Potentialbereich  $> -0.2 \text{ V}$  weichen die Kapazitäten und Zeitkonstanten bei Potentialverringerung und -erhöhung voneinander ab. Die Zeitkonstante zeigt einen ähnlichen Verlauf und ihr Wert liegt im Schnitt bei  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .



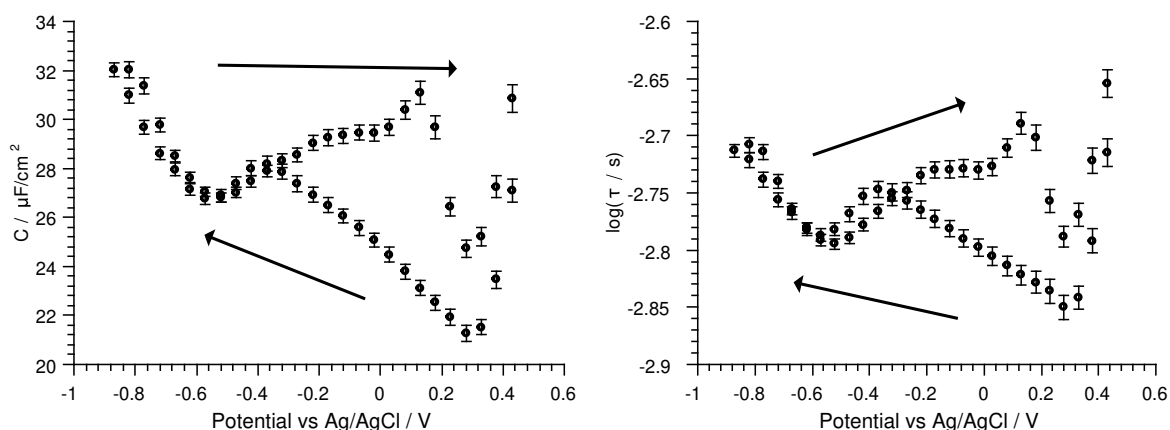


Abbildung 41: *Potential-abhängige Kapazitäten (links) und zugehörige Zeitkonstante (rechts) der Impedanzspektren der Blindmessung (100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung).*

Abb. 42 zeigt die Kapazitäten und zugehörigen Zeitkonstanten der beiden Prozesse, die in den Impedanzspektren des Pyridin-haltigen Elektrolyten angedeutet sind. Der zweite Prozess ist nur bis zu einem Potential von -0.5 V zu sehen. Das stimmt gut mit dem kathodischen Peak im CV überein, der als Pyridindesorptionspeak interpretiert wird. Allerdings sollte nach der Abschätzung der differentiellen Kapazität aus Gl. (52) die Kapazität am Potential der Pyridindesorption und -adsorption bei ca.  $140 \mu\text{F cm}^{-2}$  liegen und in diesem Bereich des Potentialsverlaufs einen Peak in der Auftragung der Kapazität aufweisen.<sup>[51–53]</sup> Ein Grund für die Abwesenheit dieses Peaks in den hier gezeigten Messungen, könnte darin liegen, dass die Anpassung der Kapazitäten erschwert war, da der Halbkreis der Pyridindesorption und -adsorption in der komplexen Kapazitätsebene sich mit dem Anstieg durch den CPE überlagert (vgl. Abb. 39).

Wenn nur ein Halbkreis in der komplexen Kapazitätsebene zu sehen ist, wurde das Spektrum mit einem COLE-COLE-Element parallel geschaltet zu einem CPE angepasst. Die Kapazität des COLE-COLE-Elements entspricht dabei der Doppelschichtkapazität. Falls zwei Halbkreise zu erkennen sind, wird das Spektrum mit einem zusätzlichen, parallel geschalteten COLE-COLE-Element gefittet, wobei dieses die Kapazität des Pyridins beschreibt. Da der Halbkreis, der durch adsorbiertes Pyridin hervorgerufen wird, oft nicht gut anzupassen ist, wird zur genaueren Bestimmung der Doppelschichtkapazität der Hochfrequenzhalbkreis ohne Berücksichtigung

des rechtlichen Spektrums mit nur einem COLE-COLE-Element angepasst.

Die mittleren Zeitkonstanten liegen bei  $6.5 \cdot 10^{-4}$  s für die Doppelschichtbildung und bei  $5.0 \cdot 10^{-2}$  s für die Pyridinadsorption. Demnach ist der zweite Prozess im Schnitt um zwei Größenordnungen langsamer als die Bildung der elektrochemischen Doppelschicht. Dieses Verhalten ist für eine stärkere Bindung an die Oberfläche, wie sie bei adsorbierten Pyridin vorliegt, zu erwarten. Die mittlere Kapazität beträgt im Fall der Doppelschicht  $8 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Im Vergleich zur Blindmessung zeigt sich, dass die Doppelschichtkapazität des Pyridin-haltigen Elektrolyten um den Faktor drei geringer ist. Aufgrund des adsorbierten Pyridins ist die Doppelschichtbildung gehemmt, wodurch die Doppelschichtkapazität geringer ist. Dieses Verhalten wurde bereits von Hamelin *et al.* beobachtet.<sup>[51]</sup> Für den langsameren Prozess ergibt sich mit  $11 \mu\text{F cm}^{-2}$  eine ähnliche Kapazität wie die der Doppelschichtkapazität.

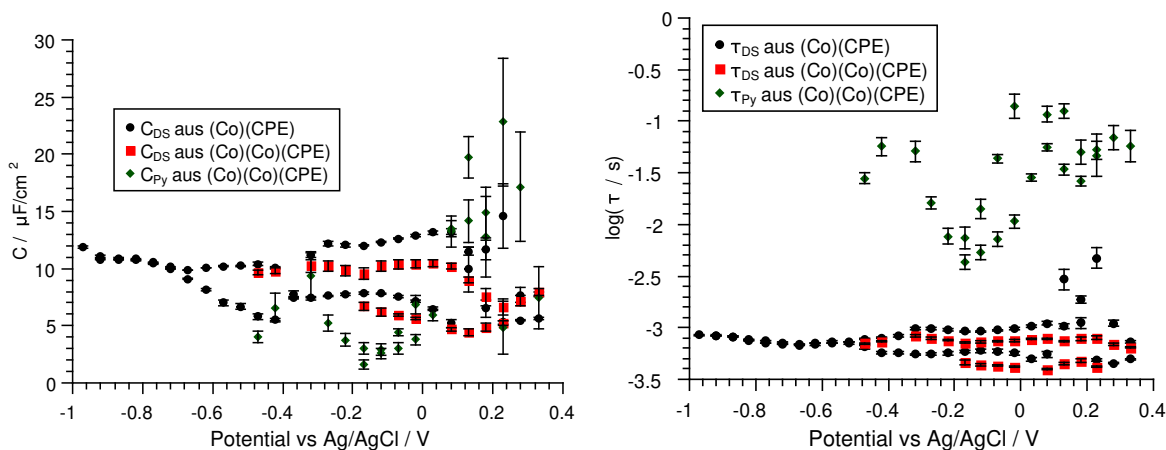


Abbildung 42: Potential-abhängige Kapazitäten (links) und zugehörige Zeitkonstante (rechts) der Impedanzspektren von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche.

Sowohl die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie als auch die der Impedanzspektroskopie sprechen für eine Pyridindesorption bei ca. -0.4 V gegen Ag/AgCl. Auch die Reversibilität der Ad- und Desorption kann anhand der hier gezeigten Daten bestätigt werden.

### 4.2.2 In-situ RAMAN-Untersuchung der Pyridindesorption

Da das Potential der Pyridindesorption auf Silber bekannt ist und der Vorgang reversibel erfolgt, stellt es ein gutes System zum Testen von SHINERS dar. Zusätzlich können Vergleichsmessungen mit SERS erfolgen, da die Oberfläche aus einem plasmonischen Metall besteht. Das Ziel ist, zu erkennen, wie die gemessenen Spektren ausgewertet und welche Informationen zuverlässig gewonnen werden können. Pyridin ist in RAMAN-Spektren über zwei Signale charakterisierbar, die in Abb. 43 markiert sind. Im Falle von RAMAN-Spektren von Pyridin als Reinstoff liegt die Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  bei einer Wellenzahl von  $993\text{ cm}^{-1}$  und die Ringdeformationsschwingung  $\nu_{12}$  bei  $1032\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[54,55]</sup> Die genaue Wellenzahl von adsorbierten Pyridin kann bis zu mehreren  $10\text{ cm}^{-1}$  abweichen, da die Bindungen im Pyridin durch die Adsorption auf der Oberfläche und die Änderung des Oberflächenpotentials beeinflusst werden. Die weiteren Signale stammen von den SHINs und sind uncharakteristisch für das zu untersuchende System, weswegen sie nicht weiter betrachtet werden.

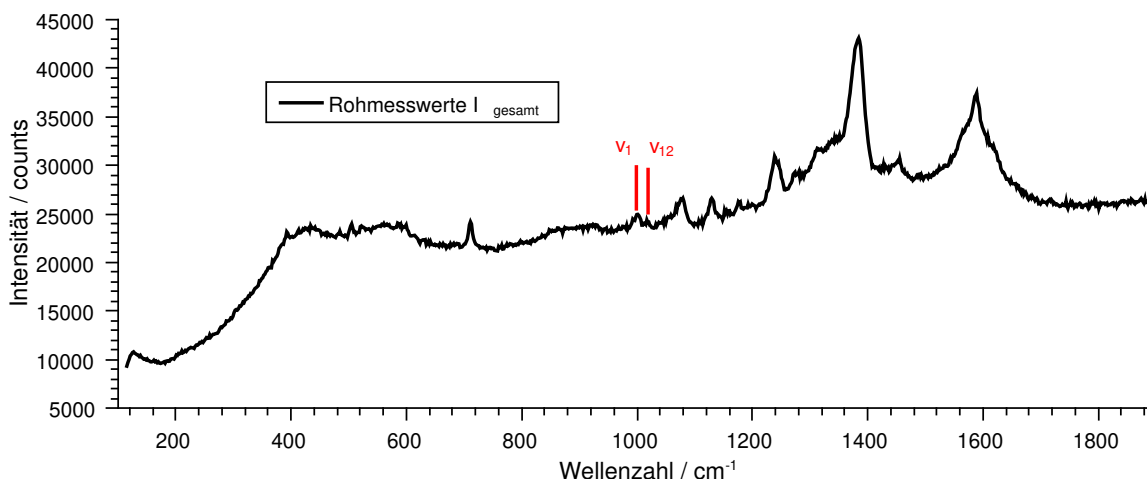


Abbildung 43: SHINERS von Pyridin adsorbiert auf eine Silberoberfläche (0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung).

### Korrektur der RAMAN-Spektren

Ein Ausschnitt aus den potentialabhängigen SHINER-Messungen ist in Abb. 44 gezeigt. Zur Auswertung des Pyridinsignals soll das Integral der Signale der  $\nu_1$ - und  $\nu_{12}$ -Schwingung bestimmt werden. Bei Betrachtung von Abb. 44 zeigt sich jedoch, dass das Signal deutlich kleiner als der Untergrund des Spektrums ist. Zur Korrektur des Untergrunds wurden *adaptive iteratively reweighted penalized least squares* (airPLS) verwendet.<sup>[47,103]</sup> Diese übliche Methode zur Untergrundanpassung in solchen Spektren wird in Kapitel 2.1.2 ab S. 22 beschrieben.<sup>[40]</sup>

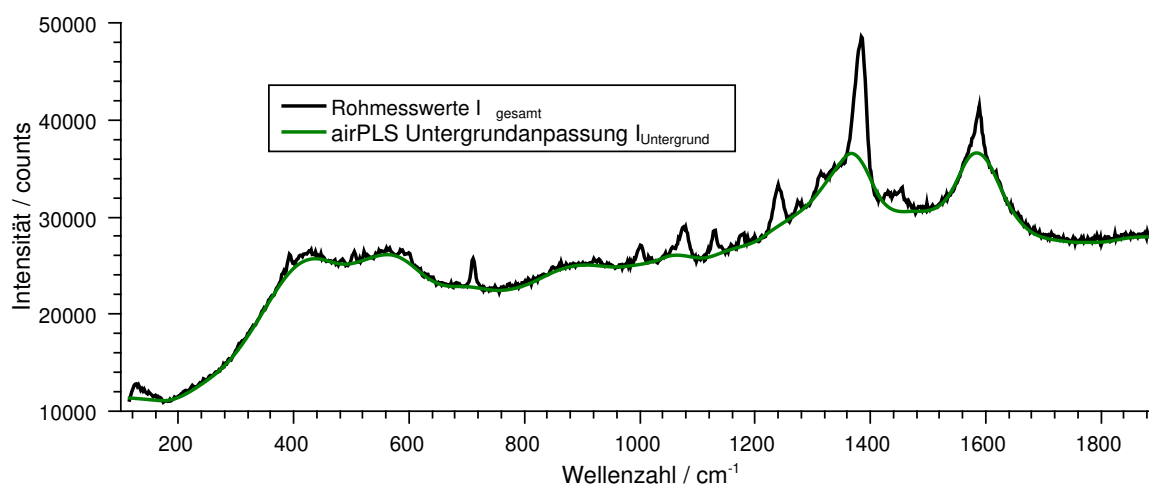


Abbildung 44: Rohspektrum und Untergrundanpassung einer SHINER-Messung von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche.

Im Anschluss wird der Untergrund vom Spektrum abgezogen, was in Abb. 45 beispielsweise dargestellt ist. Diese Vorgehensweise wird für jedes Spektrum bei jedem gemessenen Potential wiederholt. Das Potential wurde zunächst schrittweise verringert und im Anschluss schrittweise erhöht, bis das Startpotential wieder erreicht wurde.

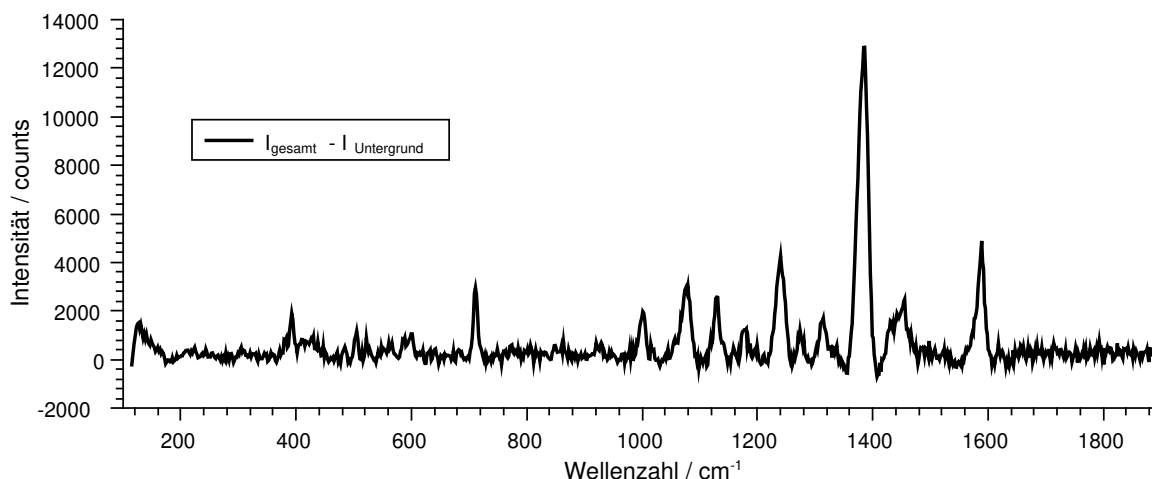


Abbildung 45: SHINER-Spektrum nach Subtraktion des Untergrunds von 0.5 mm Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche.

Nach Integration des Pyridinsignals bei  $\approx 1003 \text{ cm}^{-1}$  wird ein Potentialverlauf, der in Abb. 46 auf der rechten Seite gezeigt ist, erhalten. Das Signal ist in den ersten Spektren hoch mit leicht sinkender Tendenz, bis es bei einem Potential von ca. -0.3 V stark abfällt und auch nach erneuter Erhöhung des Potentials um einen Wert von Null schwankt. Auf den ersten Blick macht es den Anschein, dass das Pyridin bei einem Potential von ca. -0.3 V gegen Ag/AgCl beginnt zu desorbieren, bis es bei ca. -0.4 V vollständig desorbiert ist. Aufgrund des fehlenden Anstiegs des Pyridinintegrals bei erneuter Potentialerhöhung wirkt es, als sei die Desorption irreversibel.

Bei genauerer Betrachtung der Messergebnisse in Abb. 46 (links) wird jedoch deutlich, dass nicht nur das Signal des Pyridins im Potentialbereich von -0.3 bis -0.4 V abfällt, sondern die Gesamtintensität des Spektren. Zur Verdeutlichung ist auf der rechten Seite von Abb. 46 auch der Untergrund sowie ein charakteristisches SHIN-Signal gezeigt. Ein Unterschied im Verlauf der verglichenen Integrale wird nur im erneuten Anstieg des Untergrundintegrals bei Erhöhung des Potentials über 0 V deutlich. Im Gegensatz zum Pyridinsignal ist bei dem Vergleichssignal ein kleiner Anstieg zu sehen, der allerdings nicht in der Größenordnung des Anstiegs des Untergrundes liegt. Wenn alle Signale im Potentialbereich, wo nach den elektrochemischen Messungen eigentlich die Pyridindesorption stattfinden sollte, abfallen, kann nicht eindeutig auf eine Pyridindesorption geschlossen werden. Üblicherweise wird

in der Literatur bei RAMAN-Untersuchungen der Pyridindesorption auf Silber oder Gold auf weitere Korrektur der Daten verzichtet.<sup>[23,41,42,50,55,111]</sup> Oft wird keine Angabe über eine Untergrundkorrektur gemacht oder kein Rohspektrum gezeigt, wodurch ein Vergleich der gemessenen Daten mit der Literatur erschwert wird. Eine genauere Beschreibung zu diesem Thema befindet sich in Kapitel 4.2.2 ab S. 96. Festzuhalten ist, dass keine stichhaltigen Schlüsse über die Pyridindesorption aus SHINERS-Daten gezogen werden können, wenn keine weitere Korrektur der Daten erfolgt, weswegen im Folgenden eine mögliche Korrektur vorgestellt wird.

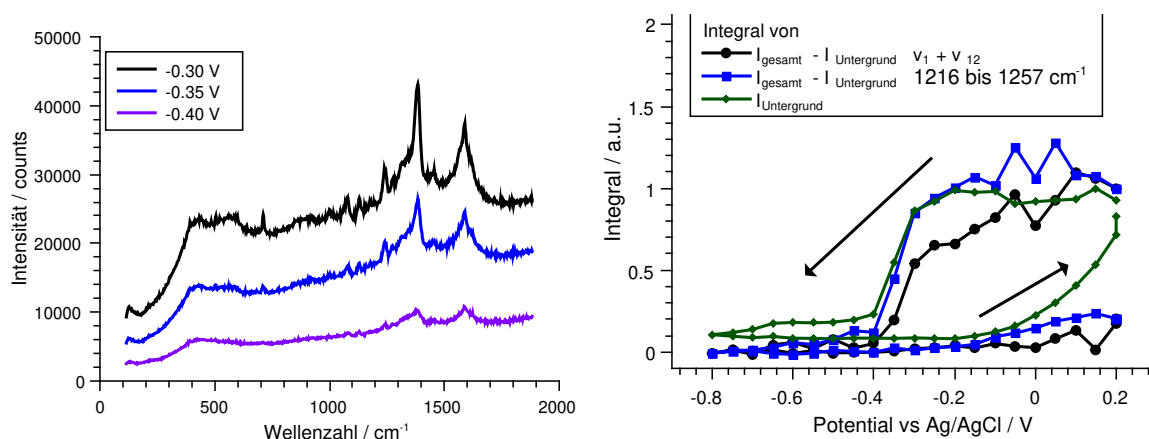


Abbildung 46: Abfall der Gesamtintensität im Laufe der Messung (links) und Potentialverlauf der Integrale des Pyridinsignals im Vergleich zu einem SHIN-Signal und dem Untergrund (rechts).

Um die Änderung des Pyridinintegrals von der Änderung der Gesamtintensität zu trennen, wurde in der Literatur von Lin *et al.* dennoch eine Methode zur Korrektur des sogenannten *spectral shaping effects* vorgenommen.<sup>[40]</sup> Lin *et al.* haben bemerkt, dass sich bei TERS die Form des Untergrunds und die relative Höhe der Signale innerhalb eines Spektrums je nach betrachteten Nanopartikel stark unterscheiden, obwohl die chemische Umgebung identisch ist.<sup>[40]</sup> Dabei wurde eine lineare Korrelation zwischen der Intensität des Signals und der Intensität des darunterliegenden Untergrunds festgestellt. Es wird näherungsweise davon ausgegangen, dass der Untergrund hauptsächlich durch Photolumineszenz erzeugt wird. Da sowohl Photolumineszenz als auch RAMAN-Streuung eine Verstärkung durch Plasmonen

erfahren können, wird angenommen, dass dem *spectral shaping effect* durch Division des gemessenen Rohspektrums abzüglich des Untergrunds durch den Untergrund entgegengewirkt werden kann. Durch anschließende Multiplikation mit dem Photolumineszenzspektrum des verstärkenden Metalls wird das Spektrum wieder vergleichbar mit Messungen anderer Gruppen. Für eine genauere Beschreibung der Arbeit sei auf das Kapitel 2.1.2 auf S. 19 verwiesen, sowie auf die angegebene Literatur.<sup>[40]</sup>

Nach dem Vorbild von Lin *et al.* wird auch hier angenommen, dass der Untergrund auf Photolumineszenz zurückzuführen ist. Da die Intensität des Photolumineszenzuntergrunds und der Signale jeweils im selben Maße vom Verstärkungsfaktor abhängen, können Schwankungen im Verstärkungsfaktor durch Division durch den Untergrund korrigiert werden. Ein auf diese Weise korrigiertes Spektrum ist in Abb. 47 gezeigt.

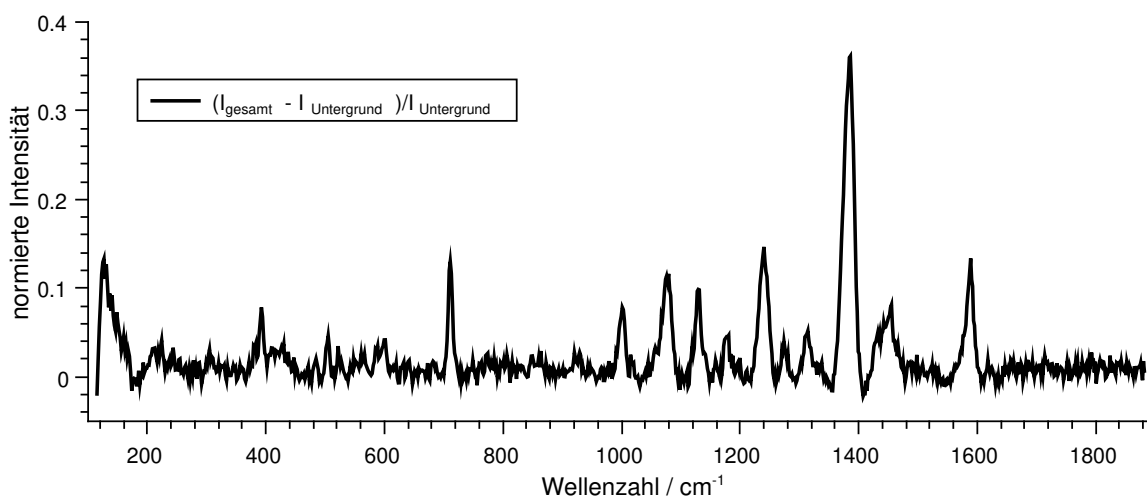


Abbildung 47: SHINER-Spektrum von 0.5 mm Pyridin in einer 100mm NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche nach Normierung auf den Untergrund. Weiterführung der Korrektur aus den Abbildungen 43 bis 44.

Durch anschließende Multiplikation des Spektrums mit einem Photolumineszenzspektrum von Silber (PL,bulk), welches im Anhang in Abb. 73 auf S. 139 gezeigt ist, werden die relativen Signalintensitäten vergleichbar mit anderen Messungen von Pyridin auf Silber (s. Abb. 48). An dem Verlauf der Integrale des Pyridinsignals wird durch den letzten Schritt der Korrektur nichts verändert, da jedes Integral mit einer konstanten Zahl multipliziert wird. Die Schwan-

kungen der Gesamtintensität wurden bereits einen Schritt vorher durch die Division durch den Untergrund herausgerechnet.

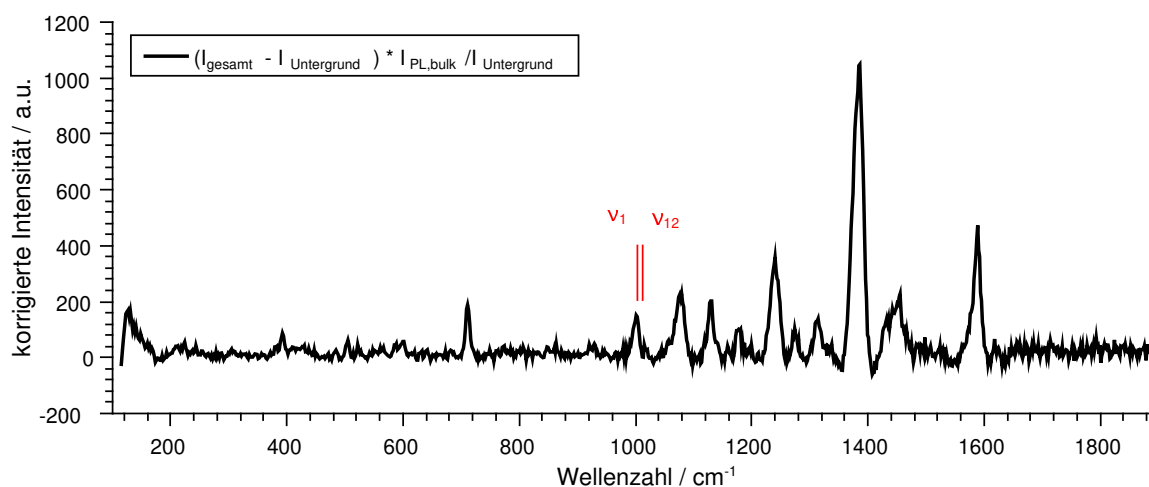


Abbildung 48: SHINER-Spektrum von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche nach Korrektur nach dem Verfahren von Lin et al.<sup>[40]</sup>

Die oben beschriebene Korrektur wurde angewendet, um ganze Spektren zu normieren. Zur Untersuchung der Pyridindesorption wurde nur der Wellenzahlbereich der Pyridinsignale korrigiert, worauf im Folgenden näher eingegangen wird. Die ausgewerteten Signale sind die Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  bei  $\approx 1003 \text{ cm}^{-1}$  und die Ringdeformationsschwingung  $\nu_{12}$  bei  $\approx 1017 \text{ cm}^{-1}$  von Pyridin, welche ebenfalls in Abb. 48 eingezeichnet sind. Abb. 49 zeigt Schritt für Schritt das Vorgehen zur Korrektur des Pyridinsignals.

Zunächst wird der Untergrund im Wellenzahlbereich der Peaks mittels airPLS angepasst und abgezogen. Anders als zur Korrektur des ganzen Spektrums wird hier nur für einen Abschnitt des Spektrums der Untergrund angepasst, um den Fehler durch die Anpassung zu minimieren. Anschließend wird der Abschnitt durch die Untergrundintensität geteilt und mit dem Abschnitt des Silberphotolumineszenzspektrums (PL,bulk) multipliziert (vgl. Gl. (20) auf S. 21). Die in der letzten Auftragung in Abb. 49 gezeigten Integralgrenzen werden verwendet, um die Pyridinsignale zu integrieren. Zur besseren Sichtbarkeit der  $\nu_{12}$ -Schwingung wurde ein weiteres korrigiertes Spektrum bei einem anderen Potential zum Vergleich eingefügt. Dieser Vorgang wird für jedes Spektrum bei allen gemessenen Potentialen wiederholt und



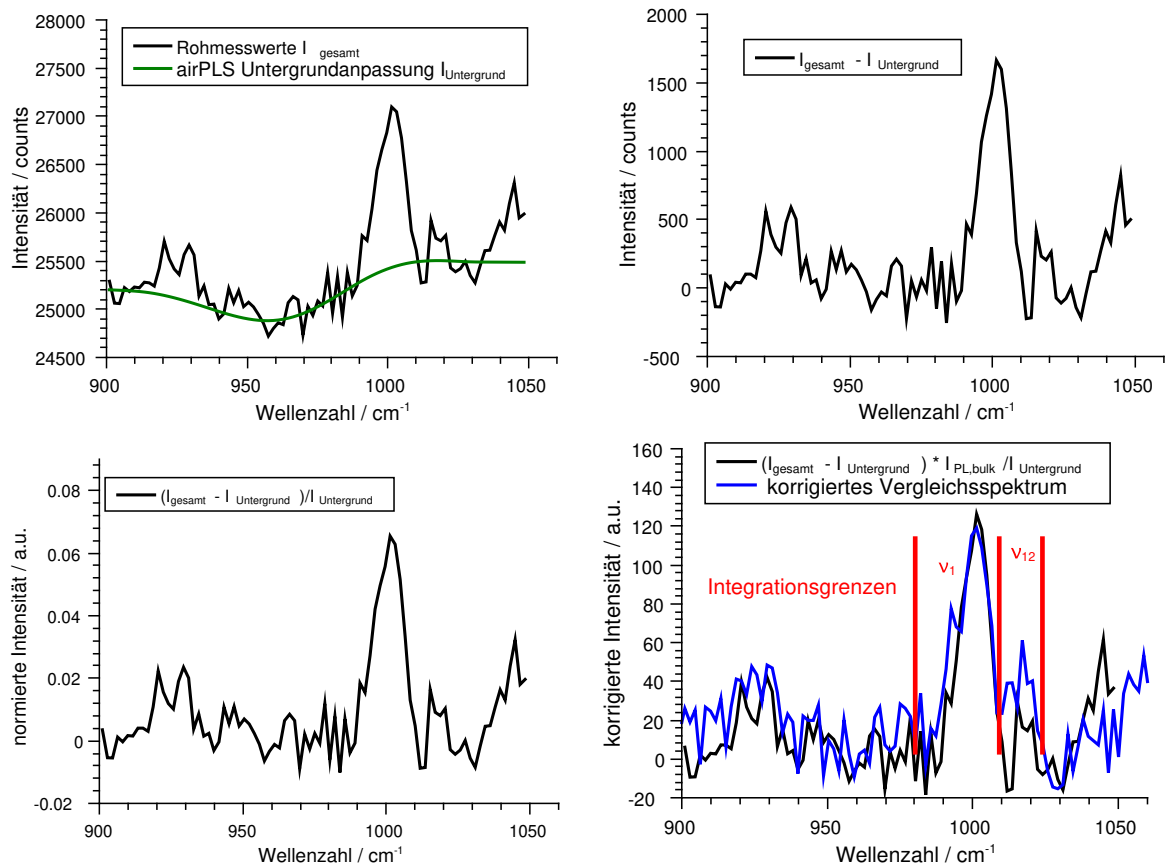


Abbildung 49: Korrekturschritte eines SHINER-Spektrums von 0.5 mm Pyridin in einer 100 mm  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche nach dem Verfahren von Lin et al.<sup>[40]</sup> und Integrationsgrenzen der relevanten Signale.

das korrigierte Integral wird gegen das Potential aufgetragen, sodass sich die Auftragung in Abb. 50 zur Diskussion im nächsten Abschnitt ergibt. Nach Integration der Pyridinsignale der korrigierten Spektren bei allen Potentialen sollte der potentialabhängige Intensitätsverlauf nur durch die Eigenschaften des adsorbierten Pyridins und nicht durch die Änderung des Verstärkungsfaktors der SHINs beeinflusst werden, sodass die einzelnen  $\nu_1$ - und  $\nu_{12}$ -Schwingungen sinnvoll diskutiert werden können.

### SHINERS-Untersuchung der Pyridindesorption

Nach der Korrektur der Messdaten, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, mit dem Untergrund kann nun auf die Auswirkung der Pyridindesorption auf das Signal in SHINER-Messungen eingegangen werden. Erwartet wird auf Grundlage der elektrochemischen Untersuchungen eine Verringerung des Pyridinsignals am Desorptionspotential von -0.4 V gegen Ag/AgCl und ein erneutes Ansteigen des Signals bei anschließender Potentialerhöhung.

Der Integralverlauf der  $\nu_1$ -Schwingung des Pyridins in Abb. 50 kann auf eine Desorption von Pyridin hinweisen. Bei ca. -0.3 V ist ein Abfall in der Pyridinintensität auch nach der Korrektur zu erkennen, was laut der elektrochemischen Messungen nahe am Desorptionspotential von Pyridin liegt (vgl. Abb. 38 auf S. 74). Danach nimmt das Integral einen nahezu konstanten Wert an und erhöht sich auch nach Überschreiten des Adsorptionspotentials nicht wieder, obwohl das CV eine reversible Desorption und Adsorption zeigt. Das Pyridinintegral fällt nicht auf Null, da es sich hierbei um ein Artefakt der Untergrundkorrektur handelt. In den Spektren ist kein Signal zu erkennen.

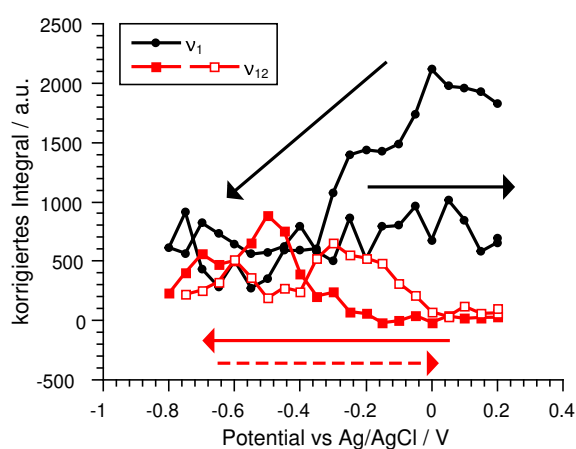


Abbildung 50: *Integrale der Pyridinsignale von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung nach Korrektur der Spektren. Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf der Messung an.*

Das Signal der  $\nu_{12}$ -Schwingung des Pyridins ist bei Start der Messung nicht vorhanden und zeigt sich kurz nach dem Abfall der Intensität des  $\nu_1$ -Signals. Aufgrund der Auswahlregeln

für SERS könnte sich hier eine Reorientierung des Pyridins auf der Oberfläche zeigen. Zenay *et al.* konnten einen ähnlichen Verlauf der Signalintensitäten in Untersuchungen mit radioaktiven Markierungen zeigen und erklärten dies mit einer Änderung der Bindung des Pyridins auf der Silberoberfläche.<sup>[113]</sup> Am OCP (*open circuit potential*) ist viel Pyridin auf der Oberfläche adsorbiert, sodass dieses sich dicht packt, indem es senkrecht auf der Oberfläche steht und sich über freie Elektronenpaare am Stickstoff nicht-kovalent an die Oberfläche bindet. Der SER-Effekt verstärkt Schwingungsmoden, bei denen sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung senkrecht zur Oberfläche ändert. Da die Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  genau dies tut, ist sie am OCP im Spektrum gut erkennbar. Bei Verringerung des Potentials verringert sich auch die Grenzflächenkonzentration von Pyridin, wodurch sich das Pyridin liegend und demnach weniger dicht gepackt anordnet. Die Ringatmungsschwingung ändert die Polarisierbarkeit im Fall eines liegenden Pyridinmoleküls nicht senkrecht zur Oberfläche sondern parallel, wodurch das SERS-Signal dieser Schwingung nicht verstärkt wird. Die Signalintensität der  $\nu_1$ -Schwingung nimmt demnach ab, wie es in Abb. 50 bei einem Potential von -0.3 V zu sehen ist. Die Ringdeformationsschwingung  $\nu_{12}$  ändert die Polarisierbarkeit senkrecht zur Ringebene, sodass diese Schwingung bei sinkendem Potential verstärkt und damit im Spektrum sichtbar wird. In Abb. 50 zeigt sich ein Ansteigen des Signals bis -0.5 V. Danach nimmt dieses Signal ebenfalls ab, da mehr Pyridin desorbiert. Das Integral der  $\nu_{12}$ -Schwingung zeigt bei Potentialerhöhung - im Gegensatz zur  $\nu_1$ -Schwingung - einen schwachen Anstieg, was auf eine Adsorption von Pyridin hinweist. Allerdings konnte in keiner weiteren Messung ein Anstieg bei Erhöhung des Potentials beobachtet werden. Beim Vergleich der oben gezeigten Messung mit weiteren Messungen des gleichen Systems kann beobachtet werden, dass die Intensität der Pyridinsignale immer abnimmt (vgl. Abb. 51). Das Potential, an dem die Änderung der Abnahme der Signale am größten ist, ist jedoch unterschiedlich, sodass dieses Phänomen nicht eindeutig mit der Pyridindesorption korreliert werden kann. In Abb. 51 ist eine weitere SHINER-Messung gezeigt. Hier nimmt das Pyridinsignal im Bereich von -0.15 bis -0.3 V ab. Im Gegensatz zur Messung in Abb. 50 ist die Intensität der  $\nu_{12}$ -Schwingung höher als die der  $\nu_1$ -Schwingung, und beide Schwingungen nehmen im selben Potentialbereich ab. Es gibt keinen Hinweis auf eine Reorientierung des Pyridins auf der Silberoberfläche.

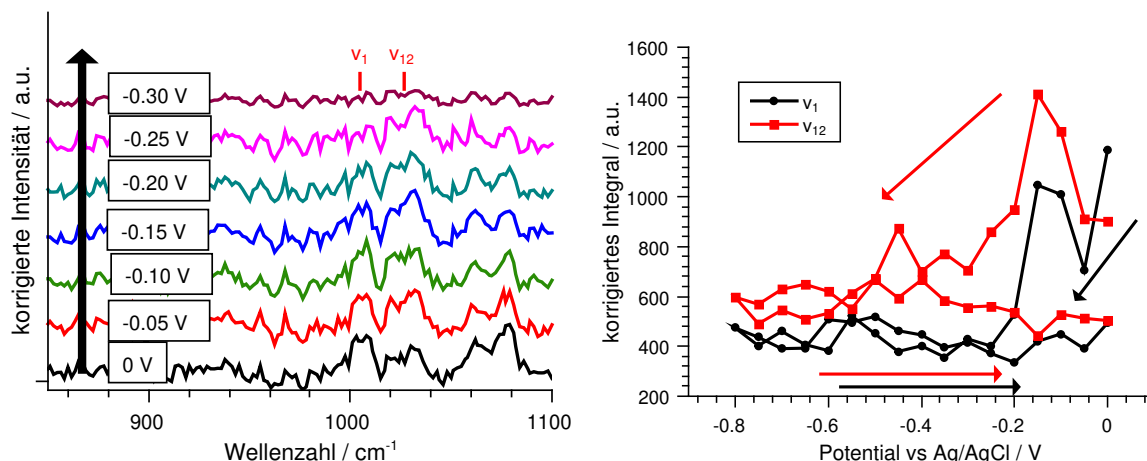


Abbildung 51: Korrigierte SHINER-Spektren bei absteigendem Potential (links) von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche und korrigiertes Integral der Pyridinsignale (rechts). Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf der Messung.

Um zu untersuchen, wie die Inkonsistenz der Daten zustande kommt, werden mögliche Gründe diskutiert. Ein Problem könnte darin bestehen, dass nicht die Vorgänge an der Grenzfläche beobachtet werden. Wie im Folgenden gezeigt ist, kann bei genauerer Betrachtung dies jedoch ausgeschlossen werden. In Abb. 52 ist die RAMAN-Verschiebung der beiden Pyridinsignale nach dem Potential aufgetragen, soweit ein Signal deutlich sichtbar war. Vor allem an der Verschiebung des  $\nu_1$ -Signals wird deutlich, dass das Signal durch das Pyridin an der Grenzfläche hervorgerufen wird. Eine potentialabhängige RAMAN-Verschiebung ist durch den STARK-Effekt zu begründen.<sup>[119]</sup> Die Schwingungsniveaus des oberflächennahen Pyridins verschieben sich durch das elektrische Feld an der Elektrode. Die absolute STARK-Verschiebung beträgt hier ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$ , woraus sich eine STARK-Verschiebungsrates  $\frac{d\tilde{\nu}}{dU}$  von ca.  $27 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$  ergibt. Als Vergleichswert wird die STARK-Verschiebungsrates von adsorbiertem CN mit einem Wert von  $14 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$  angegeben.<sup>[120]</sup> Damit liegt der gemessene Wert im üblichen Bereich für Adsorbate.

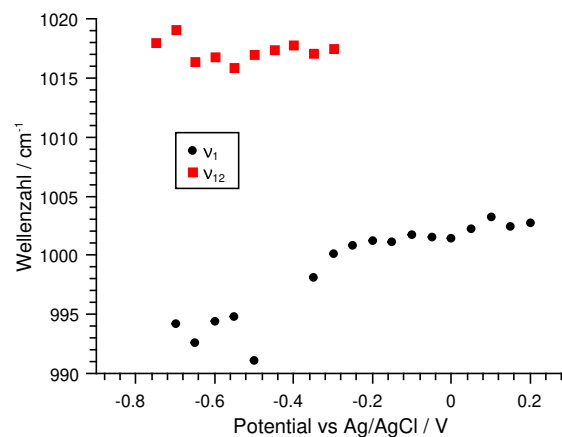


Abbildung 52: Raman-Verschiebung der Signale von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung.

### SERS-Untersuchung der Pyridindesorption

Vom gleichen System wurden SER-Messungen als Vergleich durchgeführt, um die Probleme bei der Interpretation der Daten aufzuklären. Die in Abb. 53 gezeigten Ergebnisse zeigen ebenfalls eine Abnahme des Signals bei Verringerung des Potentials innerhalb der ersten drei Spektren.

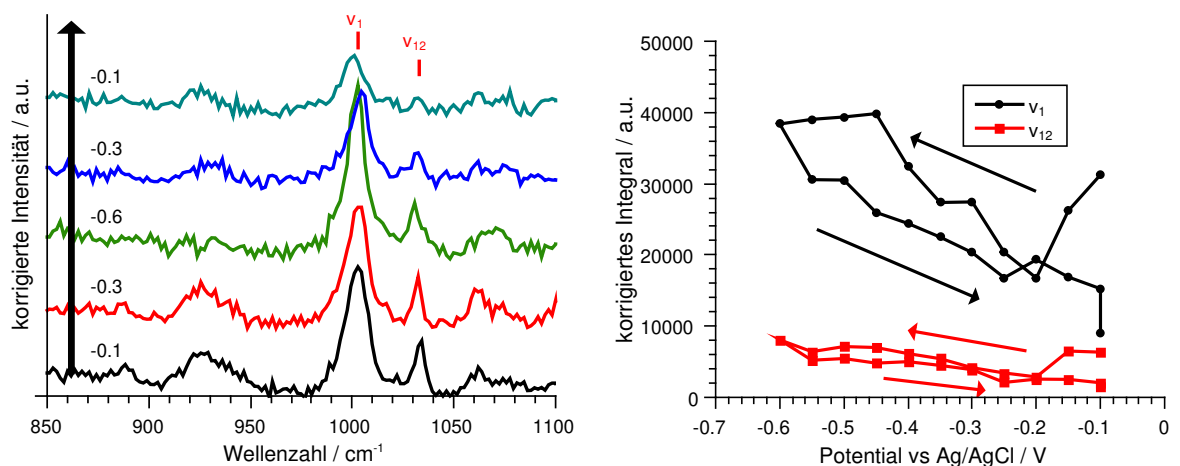


Abbildung 53: Korrigierte SER-Spektren bei absteigendem Potential (links) von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche und korrigiertes Integral der Pyridinsignale (rechts).

Bei weiterer Potentialverringerung steigt das Signal beider Pyridinschwingungen jedoch wieder an und fällt bei erneuter Potentialerhöhung wieder ab. Demnach zeigt sich hier der umgekehrte Verlauf der Intensitäten und keine Pyridindesorption. Dieser Trend ist reproduzierbar (vgl. Abb. 74 auf S. 139). Die nicht beobachtete Pyridindesorption könnte durch in der Oberflächenrauigkeit gefangenes Pyridin hervorgerufen werden, das somit unabhängig vom Oberflächenpotential verstärkt wird.<sup>[50]</sup> Dementsprechend ist die Beobachtung der Pyridindesorption mittels SERS ebenfalls problematisch und die Messergebnisse widersprechen den elektrochemischen Ergebnissen. Andernfalls legt die Reversibilität des Pyridinverhaltens in SERS nahe, dass die Irreversibilität in den SHINER-Messungen kein Effekt des Pyridins ist.

### Vergleich mit Blindmessungen

Um endgültig feststellen zu können, ob der Einbruch der Gesamtintensität ein Effekt des Pyridins sein kann, wurde eine Blindmessung ohne Pyridin mit 100 mM NaClO<sub>4</sub> und mit SHINs durchgeführt. Im ersten Zyklus wurde das Potential wie üblich stufenweise verringert, bis es stufenweise wieder erhöht wurde, wobei bei jeder Potentialstufe ein SHINER-Spektrum aufgenommen wurde. Das Untergrundintegral im Bereich, wo sonst die Pyridinsignale auftauchen, wurde in Abb. 54 aufgetragen. Im zweiten und dritten Zyklus wurde das Potential kontinuierlich geändert, wie in einem CV, und gleichzeitig Spektren aufgenommen. Die in Abb. 54 gezeigten Kurven sind auf den Wert bei -0.025 V normiert, da der zweite und dritte Zyklus an diesem Potential beginnen. Im ersten Zyklus ist zu Beginn der Messung ein starker Anstieg der Untergrundintensität mit fallendem Potential zu sehen. Nach einem Maximum bei ca. -0.25 V sinkt die Intensität um den Faktor sieben. Obwohl kein Pyridin im Elektrolyten enthalten ist, wird der stärkste Abfall beim Desorptionspotential von Pyridin beobachtet. Bei Potentialerhöhung bleibt das Untergrundsignal konstant niedrig, bis es ab -0.1 V wieder leicht zu steigen beginnt. Insgesamt ähnelt dieser Verlauf sehr dem Intensitätsverlauf des Pyridinsignals aus Abb. 46. Der Abfall der Gesamtintensität beim Desorptionspotential von Pyridin kann demnach nicht durch die Desorption von Pyridin hervorgerufen werden, da die Blindmessung den selben Verlauf zeigt. In den beiden weiteren Zyklen ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen.

Beim Vergleich der Start- und Endpunkte jedes Zyklus wird deutlich, dass die Intensität von Zyklus zu Zyklus abnimmt. Ein möglicher Grund für die Abnahme bei Potentialverringern und insgesamt über alle Zyklen ist eine Abnahme der Qualität der SHINs. Die SHINs könnten durch das Anlegen negativer Potentiale durch die dünne isolierende Hülle hindurch geladen werden, wodurch sich ihre plasmonischen Eigenschaften ändern würden. Falls es sich nur um einen Aufladungseffekt handeln sollte, müsste dieser allerdings reversibel sein, da eine Entladung der SHINs den Ausgangspunkt wiederherstellen kann. Das irreversible Verhalten, was sich in der Verringerung der Untergrundintensität der verschiedenen Zyklen zeigt, könnte mit reduktiven Reaktionen der SHINs zusammenhängen. Da Silber elementar vorliegt, sollte dieses jedoch nicht betroffen sein. Demnach könnte eine Reaktion in der Hülle der SHINs vorliegen.

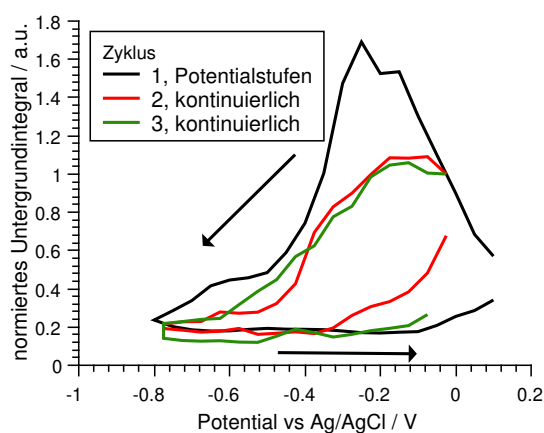


Abbildung 54: Normiertes Untergrundintegral einer SHINER-Messung einer 100 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung ohne Pyridin auf einer Silberoberfläche. Normierung erfolgte auf den Wert des Integrals bei  $-0.025$  V. Im ersten Zyklus wurde das Potential stufenweise geändert und in den darauffolgenden Zyklen kontinuierlich.

Um zu prüfen, ob die Verringerung des Untergrunds mit sinkendem Potential und steigender Zyklenzahl ein Effekt der SHINs ist, wurde der Untergrund einer glatten Silberoberfläche mit dem selben, Pyridin-freien Elektrolyten untersucht. In Abb. 55 ist das Ergebnis dieser Messung dargestellt. Wie auf der linken Seite der Abb. zu sehen ist, nimmt die Gesamtintensität des Untergrunds über die zehn gemessenen Zyklen ab, was mit der Messung mit SHINs

übereinstimmt. Auf der rechten Seite in Abb. 55 sind die Intensitäten des Untergrunds normiert auf den Startwert des jeweiligen Zyklus bei -0.1 V aufgetragen. Hier zeigt sich auch eine Abnahme der Intensität mit sinkendem Potential, allerdings fällt die Intensität nur auf ca. 50% des Startwertes ab, wobei sie in Abb. 54 im selben Potentialbereich auf ca. 30% abfällt. Auffällig ist auch die stärkere Hysterese in der Blindmessung mit SHINs (s. Abb. 55).

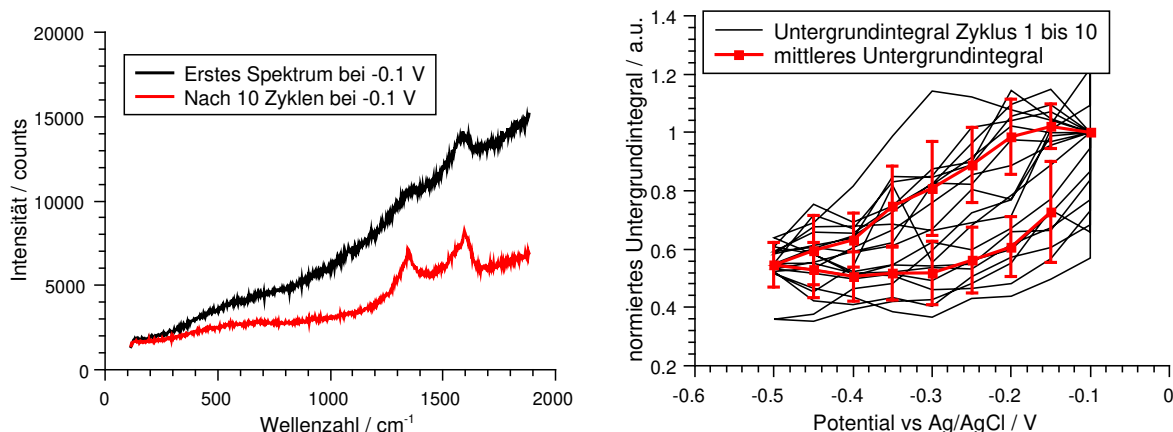


Abbildung 55: Raman-Spektren (links) einer Blindmessung von einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung ohne Pyridin auf einer Silberoberfläche und die normierten Untergrundintegrale dieser Messungen (rechts).

Bei genauerer Betrachtung des Intensitätsverlaufs der RAMAN-Blindmessung innerhalb der Zyklen, welcher in Abb. 56 gezeigt ist, wird deutlich, dass die maximale Intensität des Untergrunds innerhalb der ersten drei Zyklen zunächst leicht ansteigt bis sie über die weiteren sieben Zyklen kontinuierlich leicht abfällt. Dieses Verhalten ist deutlich unterschiedlich zur Messung mit SHINs. Während bei der Messung in Abb. 54 der Untergrund im ersten Zyklus sehr stark einbricht und danach deutlich verringert ist, ist er in der Blindmessung ohne SHINs über die ersten Zyklen recht konstant.

Durch den Vergleich der Blindmessungen mit und ohne SHINs mit den Messungen mit Pyridin kann festgehalten werden, dass der Einbruch der Untergrundintensität, welcher mit der Pyridinintensität gekoppelt ist, sowohl ohne als auch mit Pyridin auftritt. Die RAMAN-Messungen zeigen in den ersten Zyklen einen tendenziell gleichbleibenden Untergrund, dessen Intensität erst mit der weiteren Messzeit abnimmt, wohingegen die SHINER-Messung



bereits im zweiten Zyklus eine deutliche Abnahme zeigt. Dementsprechend ist der entscheidende Faktor die Anwesenheit der SHINs, was vermuten lässt, dass diese über den Potentialbereich nicht stabil sind.

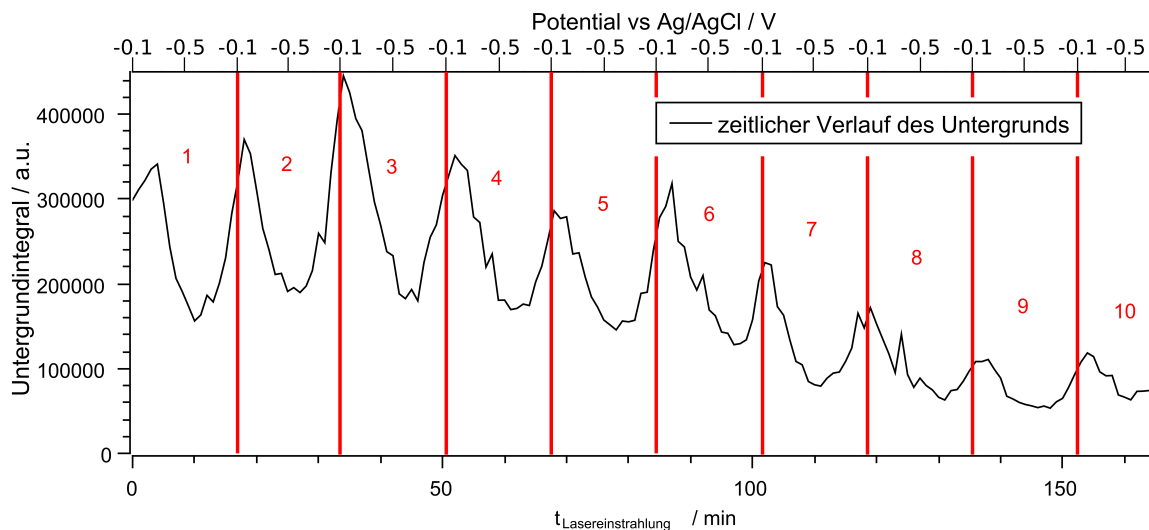


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf des Untergrundintegrals einer RAMAN-Messung einer 100 mm  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf einer Silberoberfläche und Markierung (rote Linien bei  $-0.1\text{ V}$  und Zyklenzahlen) der Potentialzyklen.

### Einfluss der Laserstrahlung

Ein weiterer Grund für die Abnahme der Untergrundintensität und der Intensität des Pyridinsignals könnte der Einfluss des Lasers sein. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden von einem Pyridin-haltigen Elektrolyten auf einer polierten Silberoberfläche mit SHINs RAMAN-Spektren am OCP aufgenommen. Abb. 57 zeigt links die aufgenommenen Spektren und rechts sowohl die Integrale des Pyridinsignals, als auch die Untergrundintegrale unterhalb der Pyridinsignale. Die Integrale wurden auf ihren Anfangswert normiert. In diesem Beispiel wurde das Pyridinsignal nicht nach der Methode von Lin *et al.* korrigiert, um den zeitlichen Verlauf des Pyridinsignals mit dem des Untergrunds vergleichen zu können. Idealerweise sollte sowohl die Intensität der Pyridinsignale als auch die des Untergrunds mit zunehmender Einstrahlzeit konstant sein, wodurch bewiesen wäre, dass das System nicht durch den

Laserstrahl verändert wird. Die Spektren in Abb. 57 zeigen jedoch einen Anstieg der Gesamtintensität innerhalb der Messzeit, welche in diesem Beispiel mit der Gesamteinstrahlzeit des Lasers übereinstimmt. Im Gegensatz dazu nimmt in der Blindmessung in Abb. 56 die Intensität über die selbe Einstrahlzeit ab. Zusätzlich konnte in jeder Messung mit Pyridin eine deutliche Abnahme der Intensitäten von Pyridin und Untergrund innerhalb dieser Einstrahlzeit festgestellt werden. Dementsprechend kann der Einbruch der Intensität des Untergrunds kein Effekt der Lasereinstrahlung darstellen. Das Pyridinsignal nimmt über die gleiche Einstrahldauer leicht ab auf ca. 70% des Anfangswertes (s. Abb. 57). Die Einstrahlzeit beträgt bei den potentialabhängigen Messungen in etwa eine Stunde. Damit kann auch die extreme Abnahme des Pyridinsignals in den potentialabhängigen Messungen nicht allein durch die Lasereinstrahlung erklärt werden.

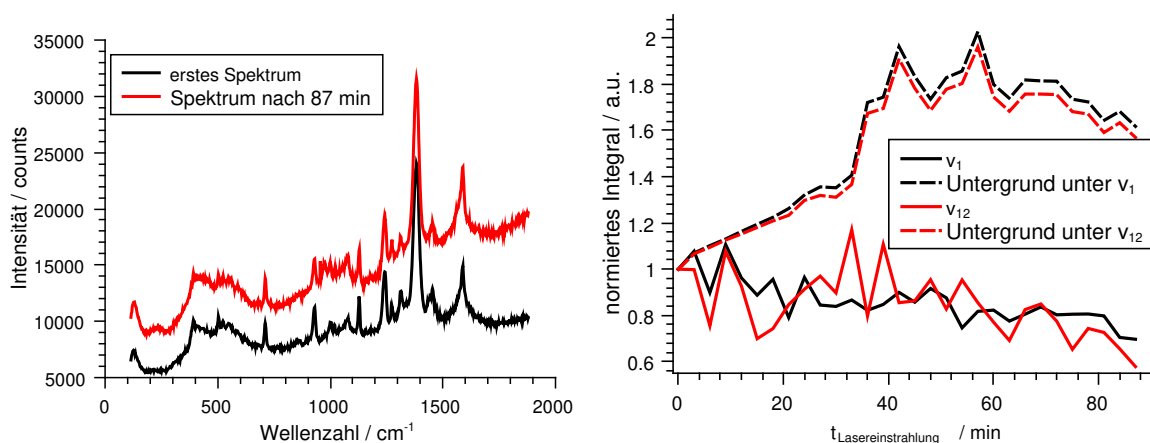


Abbildung 57: Zeitabhängige Spektren (links) und auf den Startwert normierte Integrale (rechts) von SHINER-Messungen von 0.5 mM Pyridin in einer 100 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche.

Die leichte Abnahme der Intensität des Pyridins in Abb. 57 könnte durch den Wärmeeintrag der Laserstrahlung erklärt werden. Leider konnte die Probe innerhalb der Messzelle nicht erhitzt werden, um diesen Einfluss zu quantifizieren. Prinzipiell könnte die erhöhte Wärme zur Desorption des Pyridins beitragen. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Annahme, dass der Untergrund hauptsächlich durch Photolumineszenz hervorgerufen wird. Die Intensität von Photolumineszenz nimmt mit steigender Temperatur ab, allerdings ist in der gezeigten

Messung ein Anstieg des Untergrunds beobachtet worden.<sup>[121]</sup>

An dieser Stelle soll auf ein entscheidendes Detail aufmerksam gemacht werden. In der Korrektur der Spektren nach Lin *et al.* wird davon ausgegangen, dass sich der Photolumineszenzuntergrund und die Peakintensitäten der adsorbierten Stoffe proportional zueinander ändern, wodurch sich der *spectral shaping effect* herausrechnen lässt. Die in Abb. 57 gezeigte Messung widerspricht jedoch der Annahme von Lin *et al.*. Hier ändert sich der Untergrund deutlich, wobei das Pyridinsignal relativ konstant ist, obwohl sich das System in dieser Zeit kaum verändern sollte. Die Korrelation zwischen dem Signal von Pyridin und dem Untergrund ist hier nicht gegeben. Das spricht dafür, dass die Annahme der Untergrund sei hauptsächlich Photolumineszenz und andere Beiträge seien vernachlässigbar hier nicht zutrifft. Da andere Beiträge zum Untergrund und deren Eigenschaften nicht vollständig aufgeklärt sind, kann die Korrektur nach Lin *et al.* zu Artefakten führen.

### Vergleich mit Pyridindesorption von Silber in der Literatur

Die Arbeit von Huang *et al.* liegt am nächsten an den hier gezeigten Untersuchungen.<sup>[50]</sup> Dort wurde von 10 mM Pyridin in 100mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung auf einer Silberoberfläche betrachtet. Es erfolgten SHINER- und SER-Messungen zur Untersuchung der Pyridindesorption bei niedrigen Potentialen. Außer der höheren Pyridinkonzentration handelt es sich um das gleiche System, welches mit den gleichen spektroskopischen Methoden untersucht wurde. Als Desorptionspotential wurde etwa -0.75 V gegen SCE und damit etwa -0.69 V gegen Ag/AgCl ermittelt.<sup>[50]</sup> Das negativere Desorptionspotential kann durch die höhere Konzentration an Pyridin im Elektrolyten erklärt werden. Wie Hamelin *et al.* gezeigt haben, verschiebt sich das Desorptionspotential bei höheren Konzentrationen zu niedrigeren Potentialen.<sup>[51–53]</sup> Zusätzlich wurden differentielle Kapazitätsmessungen durchgeführt, die das Desorptionspotential bestätigen.

Der Untergrund in den Spektren wird nicht diskutiert, was typisch für SHINERS- und SERS-Untersuchungen in der Literatur ist.<sup>[41,42,50,55,111]</sup> Meist bleibt es unklar, ob ein Untergrund abgezogen wurde. Aufgrund der gefundenen Korrelation von Untergrund und Signal, welche in Abb. 46 auf S. 83 gezeigt ist, ist es schwierig, Änderungen in der Signalstärke ohne die

Betrachtung des Untergrundes zu interpretieren.

Die Änderung der Signalstärke könnte auch mit der allgemeinen Änderung der RAMAN-Verstärkung zusammenhängen, wodurch keine direkten Rückschlüsse auf das Verhalten des Analyten gezogen werden können. Eine eingehende Diskussion über dieses Problem wurde von Lin *et al.* geführt und ist hier in dieser Arbeit im Kapitel 2.1.2 auf S. 19 vorgestellt.<sup>[40]</sup> Schon 1980 hat Otto festgestellt, dass ein hohes SERS-Signal immer mit einem hohen Untergrund gekoppelt ist.<sup>[37]</sup> Bis heute ist die Ursache des Untergrundes und wie mit dem Untergrund umgegangen werden sollte, noch nicht geklärt, obwohl dieser einen großen Einfluss auf die Messdaten zeigt.<sup>[21]</sup>

Zudem zeigt Huang keine Spektren bei Potentialerhöhung und weist demnach nicht die Reversibilität der Pyridindesorption nach.<sup>[50]</sup> Wenn die in dieser Dissertation gezeigten Messdaten auf die selbe Weise präsentiert werden würden wie bei Huang, würden sie schlüssig aussehen. Erst bei genauerer Betrachtung der Daten fallen Unschlüssigkeiten auf, die eine einfache Interpretation unmöglich machen.

Beim Vergleich der Ergebnisse mit denen von Chase *et al.* und Fleischmann *et al.*, die die Pyridindesorption von Silber mittels SERS untersucht haben, fällt auf, dass keine Pyridindesorption bei negativen Potentialen beobachtet wird.<sup>[42,111]</sup> Chase zeigt dabei deutlich die Reproduzierbarkeit seiner Daten. Diese Beobachtung stimmt gut mit den gemessenen und anschließend korrigierten SERS-Untersuchungen in Abb. 53 auf S. 90 überein. Ein Grund für die Abwesenheit der Pyridindesorption in den Experimenten aus der Literatur könnte die hohe Pyridinkonzentration von 10 mM im Elektrolyten sein. Zudem hat Huang festgestellt, dass die Verringerung des Pyridinsignals in SERS bei negativeren Potentialen auftritt im Vergleich zu SHINERS und begründet dies mit dem Einfangen von Pyridinmolekülen in schmalen Zwischenräumen der Oberfläche.<sup>[50]</sup>

Prinzipiell sind auf den ersten Blick keine signifikanten Unterschiede zwischen den hier gezeigten Messdaten und den Literaturdaten zu erkennen. Allerdings stellt die genauere Betrachtung der SHINER-Spektren in dieser Arbeit die Interpretation in der Literatur infrage.

### 4.2.3 Fazit zur Anwendbarkeit von SHINERS zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Pyridin auf Silber

Die Auswertung von potentialabhängigen SHINER-Messungen an Pyridin-haltigen Elektrolyten auf einer Silberoberfläche ist nicht trivial. Eine einfache Untersuchung der Signalintegrale führt zu nicht-reproduzierbaren Ergebnissen, die nicht mit den elektrochemischen Erkenntnissen übereinstimmen, nach denen das Pyridin bei einem Potential von ca. -0.4 V gegen Ag/AgCl reversibel desorbiert.

Bei genauerer Betrachtung der Messergebnisse wird eine starke Korrelation zwischen der Intensität der Signale, sowohl von Pyridin als auch von den SHINs, und dem Untergrund deutlich. Lin *et al.* konnten ein ähnliches Verhalten bei ortsabhängigen SERS-Untersuchungen feststellen und führten es auf den *spectral shaping effect* zurück.<sup>[40]</sup> Sie entwarfen eine Methode zur Korrektur dieses Effekts unter der Annahme, dass der Untergrund hauptsächlich durch Photolumineszenz hervorgerufen wird und weitere Beiträge vernachlässigbar sind. Durch Anwendung dieser Korrektur auf die Messergebnisse der potentialabhängigen SHINER-Messungen in dieser Arbeit konnten sinnvollere Ergebnisse erhalten werden, allerdings zeigt sich keine Reversibilität der Pyridindesorption und ein starker Einbruch der Gesamtintensität. Durch Vergleiche mit Blindmessungen konnte festgestellt werden, dass diese starke Abnahme der Intensität mit der Verwendung der SHINs zusammenhängt. Durch Potentialveränderung scheint sich die Qualität der SHINs vor allem im ersten Zyklus deutlich zu verschlechtern, was auf ungewollte Nebenreaktionen hinweist.

Zusätzlich konnte bei Berücksichtigung der Abhängigkeit der Intensitäten von der Einstrahldauer des Lasers auf die Probe festgestellt werden, dass hier der Untergrund nicht mit der Signalstärke des Pyridins korreliert, wodurch die Annahme von Lin *et al.* in diesem System nicht streng gilt. Der Untergrund wird demnach nicht nur durch Photolumineszenz hervorgerufen, wobei der weitere Beitrag zum Untergrund nicht bekannt ist.<sup>[17,21,39,40]</sup> Dementsprechend muss die Korrektur kritisch gesehen werden.

Letztendlich ist festzuhalten, dass SHINER-Messungen nur unter Betrachtung des Untergrunds diskutiert werden können, da dieser einen großen und nicht quantifizierbaren Einfluss auf die Signalstärke des Pyridins hat. Dieses Einbeziehen des Untergrunds ist unüblich in der

Literatur, weswegen die Literatur immer kritisch betrachtet werden sollte. Die Signalpositionen im Spektrum hingegen sind zuverlässig bestimmbar und entsprechen den Ergebnissen aus der Literatur. Die Positionen der Signale sind durch die Probleme mit dem Untergrund nicht betroffen und daher auswertbar. Da die Quantifizierung des SHINERS-Signals deutliche Probleme aufweist, ist es sinnvoll, ein Messsystem zu wählen, in dem z.B. Reaktionen ablaufen. Die Entstehung neuer Spezies an der Grenzfläche erzeugt neue Signale im SHINER-Spektrum, sodass die RAMAN-Verschiebung ausgewertet werden kann und die Signalintensität eine untergeordnete Rolle spielt.

### 4.3 Untersuchung der SEI-Zusammensetzung

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, ist eine Auswertung der Signalintensitäten bei SHINERS-Untersuchungen mit großen Problemen behaftet. Im Folgendem soll die SEI in Lithiumionen-Batterien betrachtet werden. Da es hier vor allem auf Signale der entstehenden Zersetzungsprodukte des Elektrolyten ankommt, spielt die ihre Intensität eine untergeordnete Rolle. Das Ziel ist die Aufklärung der Zusammensetzung dieser SEI durch Vergleich der gemessenen Schwingungsspektren mit der Literatur und die Klärung der Änderung der Zusammensetzung nach der Bildung. Da sich nach der SEI-Bildung die elektrochemischen Eigenschaften der SEI noch stark ändern, soll mit *in-situ* SHINERS-Untersuchungen festgestellt werden, inwieweit dies mit einer möglichen Änderung der Zusammensetzung korreliert. Zur einfacheren Betrachtung wird Glaskohlenstoff statt Graphit als Elektrode verwendet. Dieser besitzt eine planare Oberfläche und lässt keine Interkalation zu, wodurch keine Exfoliation oder Ausdehnung der Elektrode geschehen kann, was die SEI beschädigen könnte oder zu einem inhomogenen SEI-Wachstum führen würde. Zusätzlich wird in den elektrochemischen Messungen die SEI-Bildung nicht durch andere Prozesse überdeckt, sodass diese Daten leichter auswertbar sind. Auf Glaskohlenstoff sollte sich eine auf großen Skalen homogene SEI mit einheitlicher Dicke entstehen.<sup>[72]</sup> Als Elektrolyt wird eine typische Lösung aus verschiedenen Carbonaten (Ethylen-, Ethylmethyl- und Dimethylcarbonat) mit Lithiumhexafluorophosphat verwendet (s. S. 58).

#### 4.3.1 Elektrochemische Untersuchung der SEI-Bildung

Zuerst soll aufgeklärt werden, ob in der RAMAN-Zelle ausgebildeten SEIs die selben Eigenschaften aufweisen, wie die in anderen Messzellen gebildeten. Hierzu wurde die SEI in der RAMAN-Zelle und *surface cell* sowohl mittels langsamen CV als auch galvanostatisch erzeugt. Zudem wurde die Änderung der elektrochemischen Eigenschaften in den Stunden nach der Bildung untersucht.

### Bildung der SEI mittels Cyclovoltammetrie

Zunächst wird die Bildung der SEI mittels Cyclovoltammetrie betrachtet. Die Morphologie, Dicke, Aufbau und elektrochemischen Eigenschaften einer so gebildeten SEI wurden bereits von Kranz *et al.* umfangreich diskutiert.<sup>[72]</sup> Es sollte sich eine mosaikartig aufgebaute SEI mit zwei Schichten ergeben, die wie in Kapitel 2.2.2 auf S. 29 beschrieben ist.<sup>[72]</sup> Um für die SEI-Bildung ideale Bedingungen zu gewährleisten, wird sie in einer *surface cell* durchgeführt. Deren Zellgeometrie ist für elektrochemische Messungen optimiert.<sup>[122]</sup> Ein repräsentatives Bildungs-CV und die Nyquist-Auftragung der Impedanz vor und nach der SEI-Bildung sind in Abb. 58 gezeigt. Bei 1.5 V befindet sich ein kathodischer Peak, der auf die Anwesenheit von Wasser hindeutet.<sup>[123]</sup> Unter 1 V gegen Lithium beginnt die Carbonatzersetzung an der Glaskohlenstoffelektrode und somit die Bildung der SEI. In den weiteren Zyklen ist noch eine schwache Umsetzung von Sauerstoffspuren bei ca. 2.2 V zu erkennen. Die Anwesenheit von Wasser- und Sauerstoffumsetzung deutet auf eine Undichtigkeit der Zelle hin. Allerdings zeigt sich, dass der Betrag der Stromdichte der Carbonatzersetzung stark heruntergesetzt ist, da die gebildete SEI diese hindert. Dementsprechend scheinen der Sauerstoff und das Wasser die Bildung der SEI nicht bedeutend zu stören.

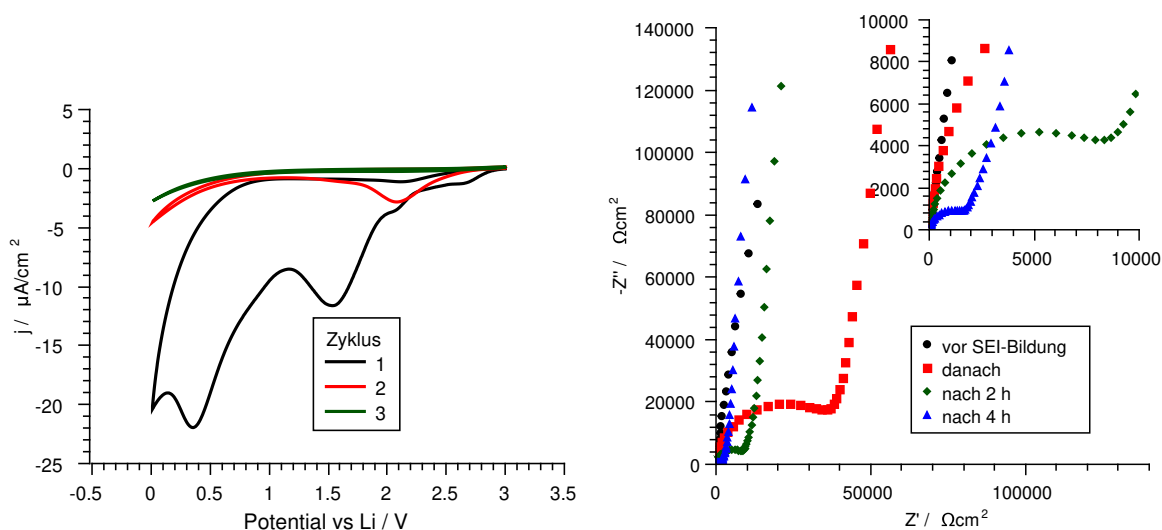


Abbildung 58: CV der SEI-Bildung (links) und Nyquist-Auftragung der Impedanz vor und nach der Bildung mit Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs (rechts) gemessen in der *surface cell*.



In den Impedanzspektren ist vor der SEI-Bildung kein Halbkreis zu erkennen. Der starke lineare Anstieg wird durch die Doppelschichtkapazität hervorgerufen. Nach der Bildung ergibt sich ein Halbkreis, der durch den SEI-Widerstand und die -Kapazität entsteht. Startend bei einem Wert von  $37 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  nimmt der SEI-Widerstand in den ersten vier Stunden nach der Bildung stark ab. Der SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  und der Elektrolytwiderstand  $R_E$  wurden durch Anpassung des Schaltkreises in Abb. 16 auf S. 37 erhalten. Die Kapazitäten der SEI  $C_{SEI}$  und der elektrochemischen Doppelschicht  $C_{DS}$  wurden in der komplexen Kapazität mit zwei parallel geschalteten COLE-COLE-Elementen angepasst. In Abb. 75 auf S. 140 befinden sich die NYQUIST-Auftragung der komplexen Kapazität. Die Werte der Widerstände und Kapazitäten sind in Tabelle 8 für verschiedene Zeitpunkte vor und nach der Bildung aufgelistet.

Tabelle 8: SEI-Widerstand, -Kapazität und geschätzte Dicke einer mittels CV gebildeten SEI, gemessen in einer surface cell.

t / h	$R_{SEI} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_{SEI} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$d_{SEI} / \text{nm}$	$R_E / \Omega$	$C_{DS} / \mu\text{F cm}^{-2}$
davor	-	-	-	196	12
0	37	0.39	23	112	12
1	18	0.38	24	151	13
2	8.4	0.35	25	176	13
3	3.7	0.33	26	185	13
4	1.5	0.28	32	190	13

Aus der Kapazität der SEI lässt sich die Dicke der SEI  $d_{SEI}$  nach Gl. (43) auf S. 38 abschätzen. Bei Ionenleitern kann die relative Permittivität  $\epsilon_R$  mit einem Wert von 10 abgeschätzt werden.<sup>[72]</sup> Aus den SEI-Kapazitäten zwischen  $0.39$  und  $0.27 \mu\text{F cm}^{-2}$  ergeben sich die Dicken  $d_{SEI}$ , die in Abb. 59 aufgetragen sind. Hier ist ein leichter Anstieg der Dicke im Vergleich zum sehr starken Abfall des Widerstands zu sehen.

$$d_{SEI} \approx \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_R}{C_{A,SEI}} \approx \frac{8.85 \cdot 10^{-12} \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 10}{0.39 \mu\text{F cm}^{-2}} \approx 23 \text{ nm} \quad (43)$$

Das gleiche Verhalten wurde von Kranz *et al.* gefunden. Dort fiel der Widerstand in den ersten zehn Stunden nach der SEI-Bildung von über  $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  um mehrere Größenordnungen auf

unter  $100 \Omega \text{ cm}^2$  ab, während die Dicke der SEI von ca. 27 auf 33 nm leicht anstieg.<sup>[72]</sup> Insgesamt stimmen das CV und die Impedanzspektren quantitativ mit den Literaturmessungen überein.

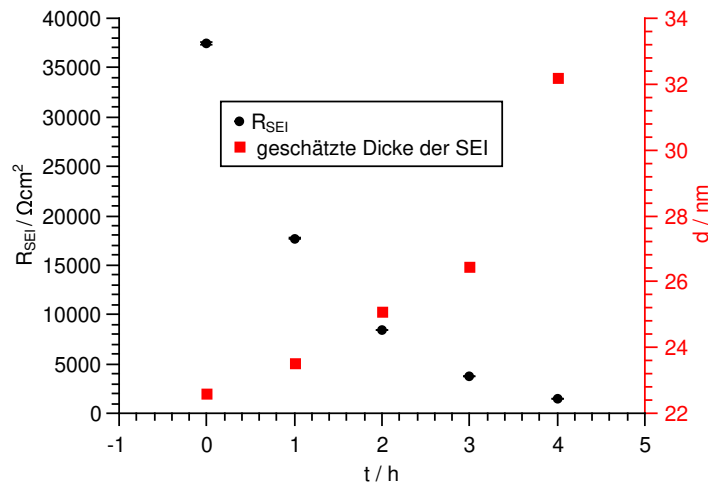


Abbildung 59: SEI-Widerstand und geschätzte Dicke der SEI als Funktion der Zeit nach der SEI-Bildung in der surface cell.

Die Ergebnisse werden im Anschluss mit denen verglichen, die in der RAMAN-Zelle gemessen wurden. In Abb. 60 ist ein repräsentatives Bildungscyclovoltammogramm gezeigt. Der kathodische Peak bei 2.2 V lässt sich auf Spuren von Sauerstoff zurückführen.<sup>[123]</sup> Bei 1.5 V befindet sich ein weiterer kathodischer Peak, der auf die Anwesenheit von Wasser hindeutet.<sup>[123]</sup> Die genannten Peaks tauchen ebenso bei der zuvor diskutierten Messung in der *surface cell* auf (vgl. Abb. 58). Unter 1 V beginnt die SEI-Bildung. Im Vergleich zu den folgenden Zyklen ist eine deutliche Passivierung der Oberfläche durch die gebildete SEI zu erkennen. Die Stromdichten sind in der RAMAN-Zelle im Vergleich zur *surface cell* höher, da durch Undichtigkeiten Elektrolyt auf den Stromabnehmer der Arbeitselektrode geflossen ist. Qualitativ entspricht das CV jedoch dem, welches in der *surface cell* aufgenommen wurde.

In der NYQUIST-Auftragung der Impedanz in Abb. 60 ist im Hochfrequenzbereich ein Artefakt der Messzelle zu sehen. Normalerweise sollte, wie in Abb. 58 gezeigt ist, ein Achsenabschnitt auf der reellen Achse sein, der dem Elektrolytwiderstand entspricht mit einem darauffolgen-

den Halbkreis, der durch den SEI-Widerstand und die SEI-Kapazität erzeugt wird. Dieser ist nur in der Messung direkt nach der Bildung leicht angedeutet und stark überlagert. Ein Grund für die Abweichung ist die Geometrie der RAMAN-Zelle. Zum einen ist die Fläche der Gegenelektrode deutlich größer als die Arbeitselektrode und zum anderen ist das Fenster sehr nah an der Arbeitselektrode, sodass der Elektrolytfilm auf der Arbeitselektrode sehr dünn ist (vgl. Abb. 23 auf S. 57). Wenn im 3-Elektrodenaufbau gemessen wird, müssen die Flächen der Arbeits- und Gegenelektrode idealerweise gleich groß sein, damit ein Impedanzspektrum, wie es in Abb. 58 gezeigt ist, erhalten werden kann. Zudem befindet sich das Fenster in einem Abstand von ca. 500  $\mu\text{m}$  über der Arbeitselektrode. Durch die dünne Elektrolytschicht entsteht ein zusätzlicher Widerstand, der sich zwischen Arbeits- und Referenzelektrode befindet. Für Messungen im 3-Elektrodenaufbau sollte die Referenz jedoch möglichst mittig zwischen der Gegen- und Arbeitselektrode liegen. Für eine grobe Abschätzung dieses zusätzlichen Widerstands wird die Zellgeometrie herangezogen. Die Glaskohlenstoffelektrode ist kreisförmig mit einem Durchmesser von 0.4 cm. Diese ist eingefasst in ein PEEK-Rohr mit einem Außendurchmesser von 1.2 cm.

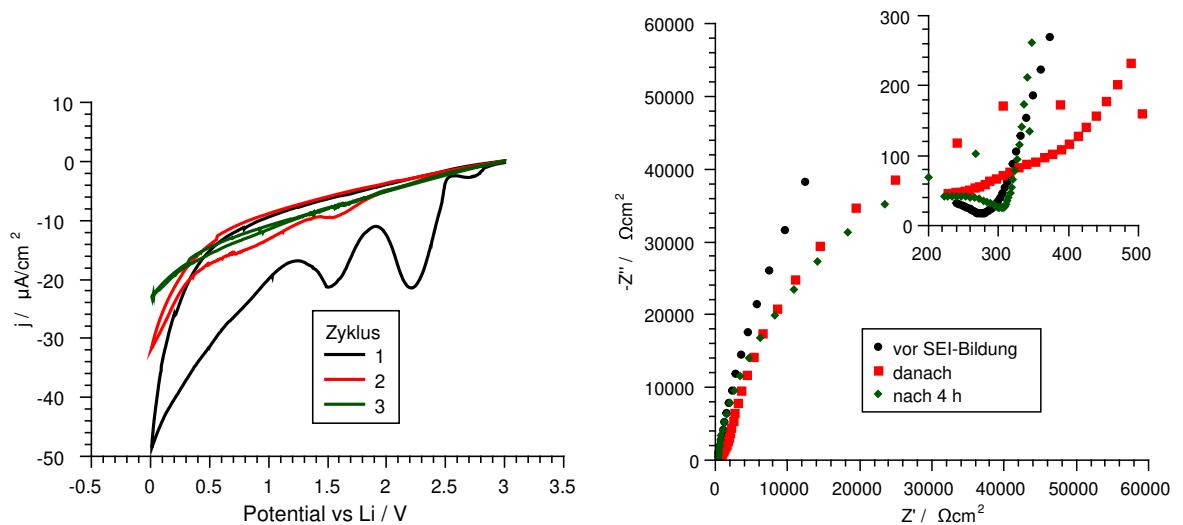


Abbildung 60: CV (links) und Nyquist-Auftragung der Impedanz mit Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs (rechts) der SEI-Bildung gemessen in der RAMAN-Zelle.

Zur Abschätzung des Widerstandes wird, wie in Abb. 61 schematisch gezeigt ist, die Fläche  $A$  aus der Breite der Glaskohlenstoffelektrode multipliziert mit dem Abstand zum Fenster be-

rechnet. Die Ionen müssen über eine gemittelte Strecke  $x$  von ca. 0.4 cm transportiert werden. Wenn von einer Leitfähigkeit  $\sigma_{El}$  des Elektrolyten in der Größenordnung von  $10 \text{ mS cm}^{-1}$  ausgegangen wird, ergibt sich ein zusätzlicher Widerstand  $R_{Zusatz}$  in der Größenordnung von  $10^3 \Omega$ , was in Gleichung (54) gezeigt ist.

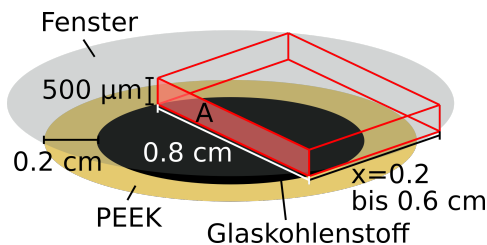


Abbildung 61: Schematische Zeichnung der Arbeitselektrode und Fenster der RAMAN-Zelle zur Abschätzung des Widerstands  $R_{Zusatz}$ .

$$R_{Zusatz} \approx \frac{x}{\sigma_{El} \cdot A} \approx \frac{0.4 \text{ cm}}{0.01 \text{ S cm}^{-1} \cdot 0.8 \text{ cm} \cdot 0.05 \text{ cm}} \approx 1 \text{ k}\Omega \quad (54)$$

Nach Normierung des zusätzlichen Widerstandes auf die Elektrodenoberfläche ergeben sich ca.  $500 \Omega \text{ cm}^2$ . Diese Schätzung weicht nur wenig von dem im Impedanzspektrum beobachteten Widerstand von  $300 \Omega \text{ cm}^2$  ab, womit gezeigt ist, dass das Artefakt in den Impedanzspektren durch den zusätzlichen Widerstand hervorgerufen wird (vgl. Abb. 60). Trotz der Probleme im Zellaufbau, kann in Abb. 60 ein SEI-Widerstand beobachtet werden. Im Vergleich der Messungen vor und nach der SEI-Bildung ist deutlich ein unterdrückter SEI-Halbkreis in der Impedanzebene zu erkennen. Auch in der Auftragung der komplexen Kapazität in Abb. 75 auf S. 140 ist direkt nach der SEI-Bildung die SEI-Kapazität als Halbkreis zu sehen. Aufgrund des oben beschriebenen Artefakts und der starken Unterdrückung kann jedoch nur eine grobe Abschätzung über den SEI-Widerstand getroffen werden. In diesem Beispiel liegt er im Bereich von  $100 \Omega \text{ cm}^2$ . Nach der SEI-Bildung nimmt er über mehrere Stunden ab, was mit der Messung in der *surface cell* und Literaturangaben übereinstimmt.<sup>[72]</sup> Der Unterschied in der Größe des Widerstands im Vergleich zu dem Widerstand in Abb. 58 könnte in der Güte des Spektrums oder dem enthaltendem Wasser liegen, welches sich im CV zeigt (vgl. Abb. 60). Bei einem zu hohen Wassergehalt kann die SEI aufgelöst werden. Qualitativ stimmen die Messungen in der RAMAN-Zelle und in der *surface cell* überein. Die

Unterschiede sind hauptsächlich durch die problematische Zellgeometrie der RAMAN-Zelle begründet. Da das Fenster zum Messen der *in-situ*-RAMAN-Spektren möglichst nah an der Elektrodenoberfläche sein muss, ist diese Zellgeometrie jedoch unumgänglich. Letztendlich kann davon ausgegangen werden, dass die gebildete SEI in beiden Fällen ähnlich aufgebaut ist.

### Galvanostatische SEI-Bildung

Eine weitere Methode zur Bildung der SEI besteht in der galvanostatischen Zersetzung des Elektrolyten an der Anodenoberfläche. Hierbei wird beginnend am *open circuit potential* bei ca. 3 V gegen Lithium ein konstanter Strom angelegt, sodass das Potential gegen Lithium auf 0.01 V abfällt, woraufhin das Potential wieder galvanostatisch auf 3 V erhöht wird.

Zunächst wird die Bildung in der *surface cell* betrachtet. Diese Messung soll als Vergleich dienen, da hier die Zellgeometrie für elektrochemische Messungen optimiert ist und somit keine Artefakte auftauchen. In Abb. 63 sind zwei galvanostatische Halbzyklen gezeigt. Die Potentialerhöhung ist jeweils nicht gezeigt, da beim Anlegen von  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$  fast instantan innerhalb weniger Messpunkte ein Potential von 3 V erreicht wird. Die gezeigten Impedanzspektren wurden bei einem Potential von 3 V gegen Lithium aufgenommen.

Im ersten Zyklus in Abb. 62 wird eine geringe Umsetzung bei 1.5 V beobachtet, die der Wasserzersetzung zugeordnet wird.<sup>[123]</sup> Dieses Verhalten ist sowohl aus den gemessenen Bildungs-CVs als auch in der Literatur bekannt (vgl. Abb. 58).<sup>[72]</sup>

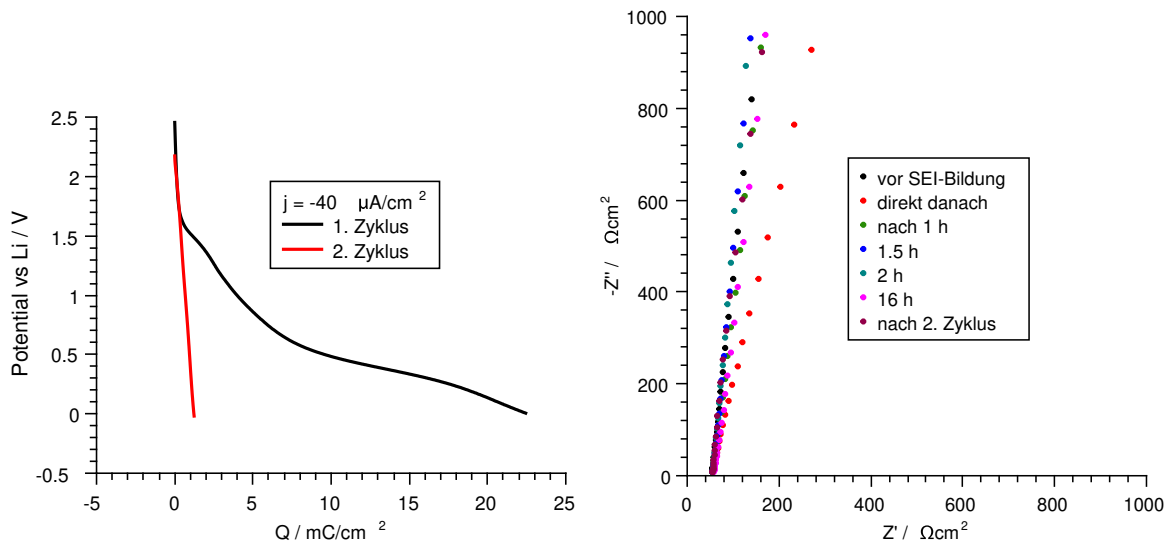


Abbildung 62: Potential gegen geflossene Ladung bei galvanostatischer SEI-Bildung (links) und NYQUIST-Auftragung der Impedanz mit Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs (rechts) gemessen in der surface cell.

Unter 1 V beginnt die Carbonatzersetzung, wodurch die SEI gebildet wird. Insgesamt fließt eine Ladung von  $23 \text{ mC cm}^{-2}$  im ersten Zyklus, wobei im zweiten Zyklus nur  $1.2 \text{ mC cm}^{-2}$  an Ladung fließen. Demnach ist eine starke Passivierung sichtbar, die durch die SEI hervorgerufen wird. Die NYQUIST-Auftragung der Impedanz in Abb. 62 gibt im Gegensatz zur SEI, die mittels CV gebildet wurde, wenig Auskunft über die Eigenschaften der SEI (vgl. Abb. 58). Es ist üblich, dass der Halbkreis im Impedanzspektrum, der durch den SEI-Widerstand und die -Kapazität hervorgerufen wird, bei galvanostatisch gebildeten SEIs nur wenig ausgeprägt ist. Dieses Verhalten wurde auch von Kranz *et al.* beobachtet.<sup>[101]</sup> Wie dieses Problem umgangen werden kann, wird weiter unten erläutert. Die in Abb. 62 Messungen stimmen gut mit Literaturwerten überein.<sup>[101]</sup>

In Abb. 63 ist die gleiche Messung in der RAMAN-Zelle gezeigt. Hier fließen im ersten Halbzyklus  $55 \text{ mC cm}^{-2}$  und im darauffolgenden  $3.2 \text{ mC cm}^{-2}$ , demnach ist auch hier eine starke Passivierung beobachtbar.

Die geflossene Ladung ist im ersten Zyklus im Vergleich zur Messung in der surface cell höher und es sind „Knicke“ im Graphen zu erkennen. Dieses Abweichungen können durch Kon-

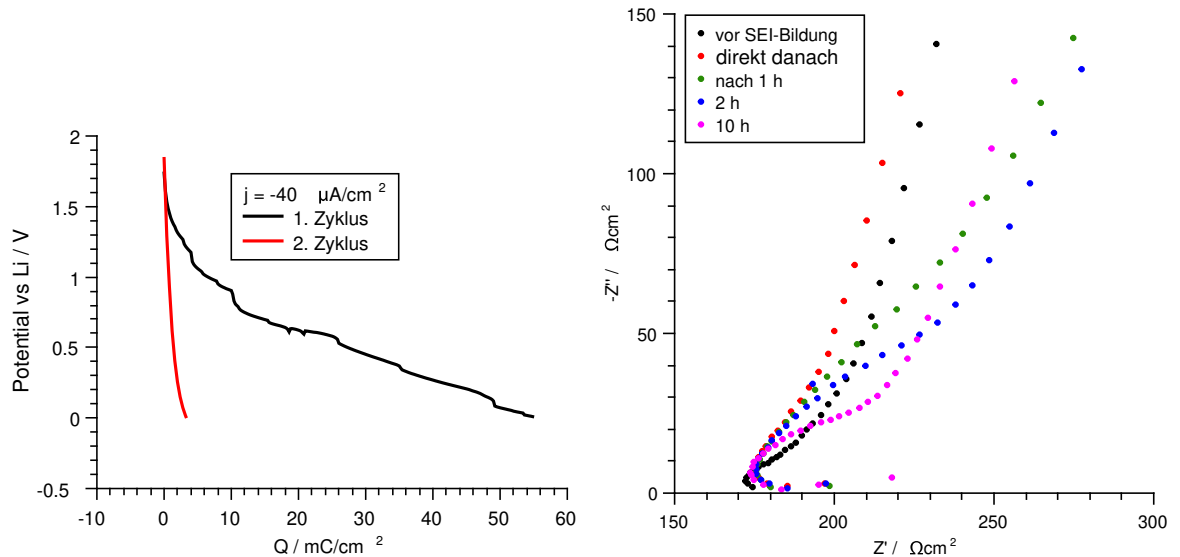


Abbildung 63: *Potential gegen geflossene Ladung bei galvanostatischer SEI-Bildung (links) und Nyquist-Auftragung der Impedanz(rechts) gemessen in der RAMAN-Zelle.*

taktprobleme an der Gegenelektrode, die mit einem Silberdraht kontaktiert wird, oder durch geringe Mengen Elektrolyt auf dem Stromabnehmer der Arbeitselektrode hervorgerufen worden sein. Diese praktischen Probleme des Zellaufbaus konnten nicht vollständig behoben werden, sodass sie in einzelnen Messungen auftauchten. Die Nyquist-Auftragung ist auch hier wenig aussagekräftig. Bei Vergleich der Impedanzspektren vor und nach der SEI-Bildung ist zu sehen, dass der Anstieg des Imaginärteils durch die Elektrodenpolarisation sich nach der Bildung zu höheren realen Widerständen verschoben hat, was auf einen zusätzlichen Widerstand durch die SEI hinweist.

Um den SEI-Widerstand dennoch abschätzen zu können, bietet sich die Betrachtung der Nyquist-Auftragung in der komplexen Elastanzebene an. Aus der Impedanz lässt sich die komplexe Elastanz  $\hat{S}$ , die der reziproken Kapazität entspricht, nach Gleichung (47) auf S. 40 berechnen. Die Nyquist-Auftragung der Impedanz einer SEI hat den Nachteil, dass der größere Widerstand dominiert. Da der SEI-Widerstand jedoch viel kleiner als der Ladungstransferwiderstand ist, wird das Impedanzspektrum von letzterem dominiert. In der Elastanz sind diese Verhältnisse jedoch umgekehrt.<sup>[101]</sup> Dementsprechend ist die Elastanz der SEI deutlich größer als die der Doppelschicht. Beide sollten sich jeweils in der Breite eines Halbkreises

wiederfinden, was in Kapitel 2.3 auf S. 41 genauer erklärt ist.

Bei Betrachtung der NYQUIST-Auftragung der Elastanzen in Abb. 64, die sowohl in der *surface cell* als auch in der RAMAN-Zelle gemessen wurden, wird kein Halbkreis beobachtet.

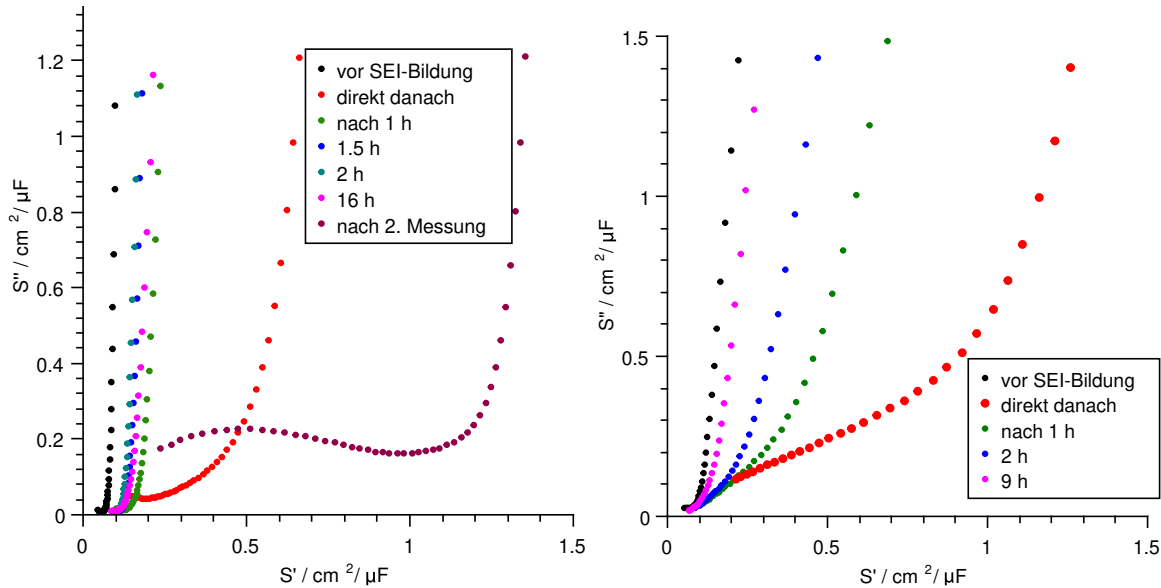


Abbildung 64: NYQUIST-Auftragung der komplexen Elastanz einer SEI, die galvanostatisch gebildet wurde, in einer *surface cell* (links) und in einer RAMAN-Zelle (rechts).

Die Spektren ähneln eher einem niederfrequenten Plateau mit anschließendem hochfrequenten starken Anstieg. Erst nach dem zweiten Zyklus ist ein flacher Halbkreis zu erkennen. Das Plateau bzw. der Halbkreis ergibt sich durch die SEI und die elektrochemische Doppelschicht während der Anstieg durch den Elektrolytwiderstand verursacht wird.<sup>[101]</sup> In dieser Auftragung ist die Änderung der Dicke der SEI deutlich zu sehen, da die Elastanz nach Gl. (43) aus S. 38 proportional zur Dicke der SEI ist. Demnach ist eine Verschiebung des Anstiegs bei hohen Frequenzen in Richtung niedriger reeller Elastanzen mit einer Abnahme der Dicke der SEI gleichzusetzen. Da das Spektrum keine Halbkreise aufweist, kann keine Anpassung der Messdaten erfolgen. Es kann jedoch, wie auf S. 41 beschrieben ein SEI-Widerstand abgeschätzt werden. Da hier kein Berührungspunkt mit der reellen Achse vorliegt, wird der Beginn des Anstiegs bei hohen Frequenzen  $S_{SEI+DS}$  in Näherung verwendet. Zusätzlich wird angenommen, dass die Elastanz der SEI deutlich größer als die Elastanz der elektrochemischen Doppelschicht ist, sodass das abgelesene  $S_{SEI+DS}$  schätzungsweise der Elastanz



der SEI  $S_{SEI}$  entspricht. Die Kreisfrequenz am Maximum des Halbkreises muss ebenfalls abgeschätzt werden. Hierfür wird die Frequenz  $f_{max,SEI}$  bei einem Realteil von  $S_{SEI}/2$  abgelesen. Mit diesen Werten kann, wie in Gleichung (55) beispielsweise für die Messung direkt nach der Bildung gezeigt ist, der SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  grob abgeschätzt werden.

$$R_{SEI} = \frac{1}{C_{SEI} \cdot \omega_{max,SEI}} \approx \frac{S_{SEI}}{2 \cdot \pi \cdot f_{max,SEI}} \approx \frac{0.62 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}}{2 \cdot \pi \cdot 25 \text{ Hz}} \approx 4000 \Omega \text{ cm}^2 \quad (55)$$

In Tabelle 9 sind die berechneten Widerstände aufgelistet. Die ersten Werte, die direkt nach der SEI-Bildung aufgenommen wurden, liegen im erwarteten Wertebereich und sind in beiden Zellen recht ähnlich.<sup>[101]</sup> Der SEI-Widerstand beginnt nach der Bildung im k $\Omega$ -Bereich und fällt daraufhin mit der Zeit ab. Die eingeklammerten Werte sind eher der Doppelschichtkapazität und dem Ladungstransferwiderstand zuzuordnen. Da die Elastanz der SEI mit der Zeit sinkt, ist die Elastanz der Doppelschicht nicht mehr vernachlässigbar, wodurch die berechneten Werte zwischen denen der SEI und der Doppelschicht bzw. dem Ladungstransfer liegen.

Tabelle 9: Kapazitäten und Widerstände einer SEI, die in einer surface cell oder RAMAN-Zelle gebildet wurde, zu unterschiedlichen Zeiten nach der Bildung.

t / h	$f_{max}$ / Hz	$C_{SEI}$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_{SEI}$ / $\Omega \text{ cm}^2$
<i>surface cell</i>			
0	25	1.6	4000
1	25	4.8	1300
1.5	(0.5)	(5.2)	$(6.1 \cdot 10^5)$
2	(<0.1)	(6.3)	$(2.5 \cdot 10^5)$
16	(<0.1)	(6.7)	$(2.4 \cdot 10^5)$
<i>RAMAN-Zelle</i>			
0	27	0.90	6600
1	21	2.2	3400
2	21	2.9	2600
9	(1.2)	(7.1)	$(1.9 \cdot 10^4)$

Von Kranz *et al.* wurden ähnliche Werte für ein ähnliches System berechnet.<sup>[101]</sup> Die Qualität der Elastanzspektren war dabei besser und die Elastanz der SEI zeigte keine starke Änderung nach der Bildung, da nach zwei Bildungszyklen gemessen wurde.<sup>[101]</sup> Das Verhalten der Elastanz und des Widerstandes der SEI nach mehreren galvanostatischen Bildungszyklen sind im Anhang in Abb. 76 und Tab. 11 ab S.141 dargestellt. Es zeigt sich, dass der SEI-Widerstand auch nach mehreren Zyklen zeitlich fällt, wobei die Elastanz und damit die Dicke der SEI nach mehreren Bildungszyklen zeitlich konstant bleiben. Da in dieser Dissertation der Zusammenhang zwischen die Änderung des SEI-Widerstands und einer möglichen Änderung der Zusammensetzung der SEI mittels SHINERS untersucht werden soll, erfolgt die Bildung der SEI in nur einem Zyklus, da hier die größten Veränderungen sichtbar sind. Wie in Abb. 77 im Anhang auf S. 142 zu sehen ist, kann das von Kranz *et al.* gezeigte Verhalten beobachtet werden, wenn zwei Bildungszyklen durchlaufen werden. Von den bereits genannten Unterschieden abgesehen stimmen die Messungen in der *surface cell* und der RAMAN-Zelle, sowie in der Literatur überein, sodass von einer ähnlichen SEI mit einem vergleichbaren chemischen Aufbau ausgegangen werden kann.

Nach den Erkenntnissen von Kranz *et al.* liegt die SEI in einer mosaikartigen Struktur in zwei Schichten vor. Demnach besteht sie aus einer inneren, anorganischen, partikulären SEI-Schicht mit einer Dicke von 20 nm und die äußere, weichere, organische SEI, die deutlich dicker ist, aber nicht zur elektrochemischen Passivierung beiträgt.<sup>[72,101,124]</sup> Diese Struktur ist eindeutig nachgewiesen für die Bildung mittels Cyclovoltammetrie. Die galvanostatisch gebildete SEI ist meist deutlich dünner als eine SEI, die mittels CV gebildet wurde. Es konnten ebenfalls zwei Schichten detektiert werden, allerdings ist der Aufbau nicht vollständig untersucht.<sup>[101]</sup>

#### 4.3.2 SHINERS-Untersuchung der SEI

Zur Untersuchung der SEI-Zusammensetzung wird im Folgenden SHINERS verwendet. Durch die Verstärkung der RAMAN-Streuung in Elektrodennähe wird diese so stark, dass sie detektiert werden kann, obwohl die SEI unter  $3\text{ }\mu\text{m}$  dick ist. Durch den Vergleich von SHINER-Messungen vor und nach der Bildung und den Abgleich dieser Daten mit Literaturwerten können die Signale der SEI-Bestandteile identifiziert und zugeordnet werden.

Zur anschaulicheren Darstellung der Spektren wurden diese zunächst, wie in Abb. 65 gezeigt, bearbeitet, sodass die blaue Kurve erhalten wird. Für jedes Spektrum wurde mittels airPLS ein Untergrund angepasst und abgezogen. Anschließend wurden die Daten, um Signale besser hervorzuheben, mit *wavelets* geglättet. Eine genaue Beschreibung der airPLS-Anpassungsmethode und *wavelet*-Glättung würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, weswegen auf die Literatur verwiesen wird.<sup>[47,102]</sup>

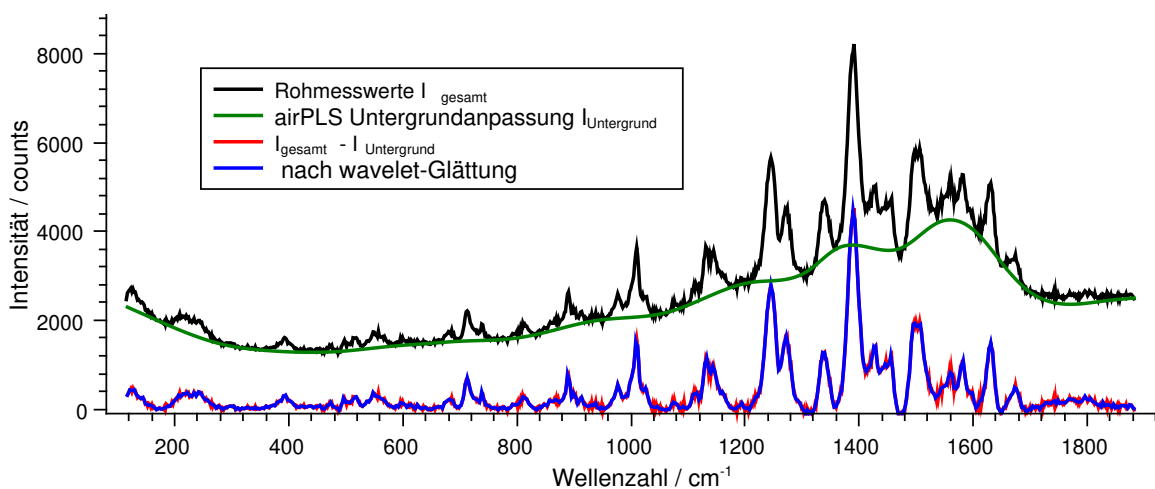


Abbildung 65: Korrektur eines SHINER-Spektrums einer galvanostatisch gebildeten SEI.

### Zusammensetzung der SEI

Durch Vergleich der SHINER-Spektren vor und nach der SEI-Bildung soll unter Zuhilfenahme von Literaturangaben die Zusammensetzung der SEI bestimmt werden. In Abb. 66 sind repräsentative Spektren vor und nach galvanostatischer SEI-Bildung gegenübergestellt. Die SEI wurde in diesem Fall galvanostatisch gebildet bei einer Stromdichte von  $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Die elektrochemischen Daten der SEI-Bildung sind im Anhang in Abb. 77 auf S. 142 dargestellt.

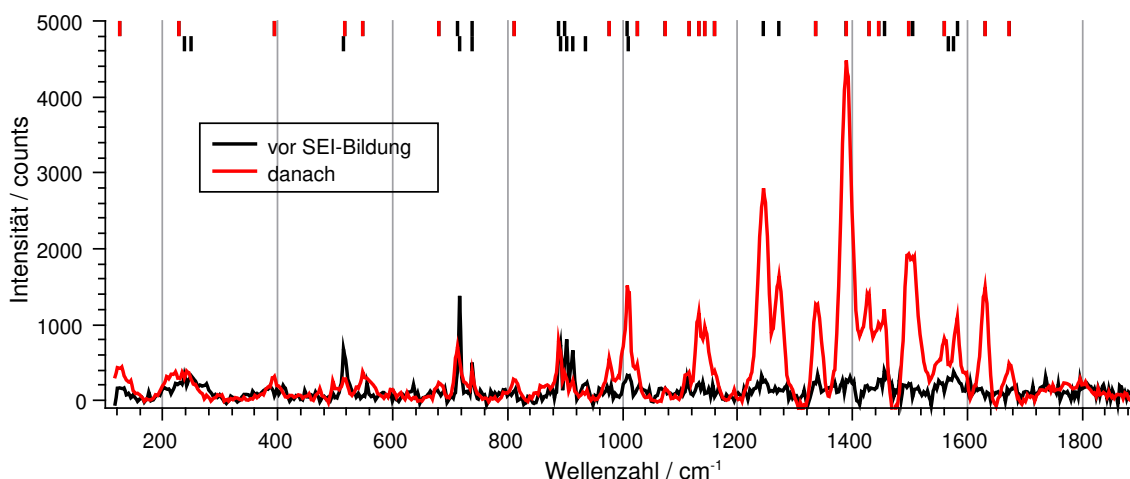


Abbildung 66: SHINER-Spektren vor und nach der galvanostatischen SEI-Bildung. Die Markierungen zeigen deutliche Signale an.

Es wird deutlich, dass viele Signale schon vor der SEI-Bildung vorhanden sind. Die Signale, die eindeutig dem Elektrolyten zugeordnet werden können, sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Zusätzlich zu den Elektrolytsignalen sind in Abb. 66 auch vor der SEI-Bildung weitere Signale zu erkennen. Eine Auflistung aller Signale, die vor der SEI-Bildung beobachtet wurden, ist im Anhang in Tabelle 13 ab S. 146 zu finden. Die meisten Signale können nicht zugeordnet werden. Sie sind meist zu beobachten, wenn SHINs anwesend sind, was darauf hindeuten kann, dass sie von deren Hülle erzeugt werden. Zudem ist kein Literaturspektrum zu EMC bekannt, sodass nur vermutet werden kann, dass die in Tabelle 10 gezeigten Signale, die mit „Elektrolyt“ bezeichnet sind, EMC zuzuordnen sind.

Tabelle 10: Ausschnitt der Elektrolytsignale aus den SHINER-Spektren vor der SEI-Bildung.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
975	EC <sup>[125]</sup>
913	DMC <sup>[126]</sup>
903	Elektrolyt
899	Elektrolyt
892	EC <sup>[125]</sup>
888	Elektrolyt
738	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> <sup>[127]</sup>
715 - 717	EC <sup>[125]</sup>
713	Elektrolyt
514	DMC <sup>[126]</sup>

Nach der SEI-Bildung erscheinen in den SHINER-Spektren viele neue Signale, die von der SEI erzeugt werden. Die meisten Signale, die nach der Bildung zusätzlich beobachtet werden, liegen im Wellenzahlbereich von 1100 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$ , was mit den Beobachtungen von Cabo-Fernandez *et al.* übereinstimmt.<sup>[10]</sup> Wie in Abb. 67 gezeigt ist, sind die Spektren örtlich sehr unterschiedlich. Da die SEI inhomogen aufgebaut ist und hauptsächlich das Material zwischen den SHINs verstärkt wird, ist mit einer örtlichen Variation zu rechnen. Die Auswertung der Spektren wird dadurch jedoch schwerer, da das Ergebnis sehr vom Messort abhängt, worunter die Reproduzierbarkeit der Messungen leidet.

Da die gemessenen Spektren sehr unterschiedlich sind, werden sehr viele Signale detektiert. Aus insgesamt 25 Spektren während und nach der SEI-Bildung wurden alle neu beobachteten Signale zusammengetragen und im Anhang in Tabelle 14 ab S. 149 gezeigt. Die Tabelle enthält mögliche Zuordnungen zu SEI-Bestandteilen. Welche Schwingungen des jeweiligen Bestandteils gemeint sind, ist den Tabellen 16 bis 33 im Anhang ab S. 151 zu entnehmen. Wenn einem Signal keine Schwingung eines SEI-Bestandteils direkt zugeordnet werden kann, sind mögliche Gruppenschwingungen angegeben.

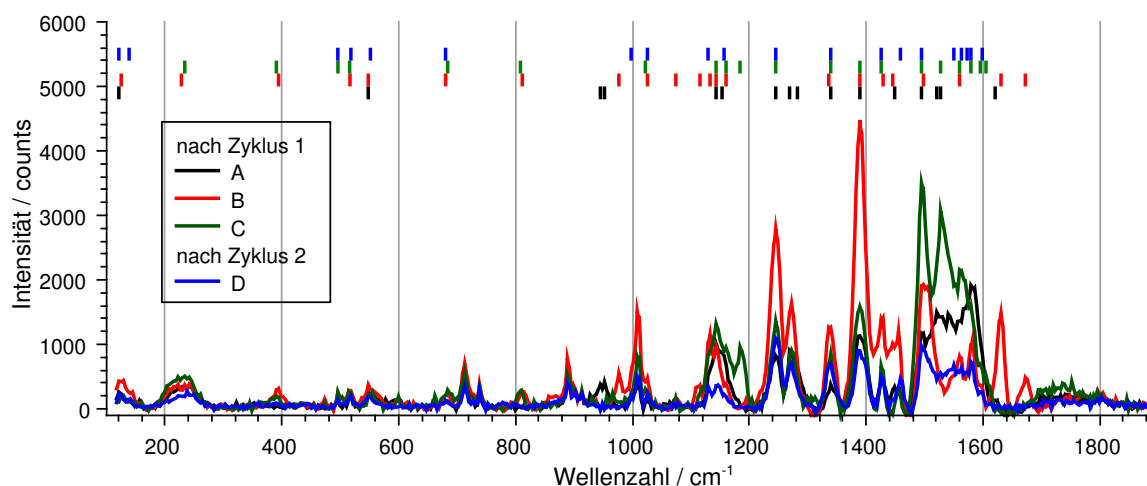


Abbildung 67: SHINER-Spektren an unterschiedlichen Stellen (A bis D) nach galvanostatischer SEI-Bildung und nach einem weiteren galvanostatischen Zyklus.

Vielen Signalen können zahlreiche verschiedene Stoffe zugeordnet werden, was auf der chemischen Ähnlichkeit der Zersetzungsprodukte beruht. Eine genaue Unterscheidung der Spezies ist nicht möglich. Tabelle 14 zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den Literaturdaten zu Signalen von SEI-Bestandteilen. Es zeigen sich deutliche Hinweise auf die Anwesenheit von Dilitiummethyldicarbonat ( $((\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2)$ ), Semicarbonate ( $\text{ROCOOLi}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ), Lithiumcarbonsäurederivate ( $\text{RCOOLi}$ ), Lithiumalkanolate ( $\text{ROLi}$ ) und Polyethylencarbonat (PEO). Einzelne Peaks können anorganischen SEI-Bestandteilen, wie z.B. Lithiumcarbonat und Phosphor-Sauerstoff-Schwingungen zugewiesen werden. Letzteres deutet auf die Anwesenheit von  $\text{PF}_3\text{O}$  hin. Demnach ist vor allem die äußere, organische Schicht der SEI sichtbar. Aufgrund des Verstärkungsmechanismus bei SHINERS ist dies nicht ungewöhnlich. Da die SHINs einen Durchmesser von etwa 100 nm besitzen, und vor allem das Signal zwischen ihnen verstärkt wird, ist das Signal auf einer Höhe von ca. 50 nm über der Oberfläche am größten. Die Dicke der inneren, anorganischen SEI ist, wie im vorherigen Kapitel erklärt, jedoch geringer, wodurch nur an wenigen Stellen eine gute Verstärkung der inneren SEI vorliegt.

Cabo-Fernandez *et al.* haben ebenfalls die SEI-Bildung mittels SHINERS untersucht, allerdings haben sie Gold-SHINs statt Silber-SHINs verwendet.<sup>[10]</sup> Das von ihnen vermessene System

ist jedoch komplexer und für eine genauere Beschreibung wird auf die Veröffentlichung verwiesen.<sup>[10]</sup> Ein großer Unterschied besteht in der Verwendung einer Kompositanode, deren Aktivmaterial aus Kohlenstoff-beschichteten  $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}$ -Partikeln besteht statt der hier verwendeten Glaskohlenstoffelektrode. Der verwendete Elektrolyt enthält ebenfalls Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Lithiumhexafluorophosphat, aber kein Ethylmethylcarbonat. Diese Unterschiede wirken sich auf die allgemeine Erscheinungsform der SHINER-Spektren aus. Beim Vergleich der Spektren aus Abb. 66 und 67 mit den SHINERS-Daten von Cabo-Fernandez *et al.* sind die auffälligsten Unterschiede die breiten RAMAN-Signale des Kohlenstoffs. In den Messungen in dieser Arbeit sind diese abwesend, da sie nur wenig von den SHINs verstärkt werden und die Elektrolytschicht auf der Elektrode mit einer Dicke von ca. 500  $\mu\text{m}$  die Intensität der RAMAN-Streuung der Glaskohlenstoffoberfläche zu weit heruntersetzt. Bei raueren Kompositelektroden, wie sie Cabo-Fernandez verwendet, kann Kohlenstoff zwischen den SHINs liegen und somit verstärkt werden. Zum Vergleich ist im Anhang in Abb. 78 auf S. 143 ein RAMAN-Spektrum der verwendeten Glaskohlenstoffelektrode gezeigt. Dort sind die D- und G-Banden des Kohlenstoffs deutlich sichtbar. Die D-Bande bei  $1346\text{ cm}^{-1}$  beruht auf Defekten in der Graphitstruktur und ist bei dieser amorphen Kohlenstoffverbindung deutlich zu sehen.<sup>[128]</sup> Bei  $1599\text{ cm}^{-1}$  befindet sich die G-Bande, die durch die  $\text{E}_{2g}$ -Schwingung erster Ordnung zustande kommt.<sup>[128]</sup> Die Abwesenheit der Kohlenstoffsignale in den *in-situ* SHINER-Messungen ist demnach ein Effekt des Messaufbaus und der Art der RAMAN-Verstärkung. Eine große Übereinstimmung zwischen den hier gezeigten Daten und denen von Cabo-Fernandez *et al.* ist die erhebliche Veränderung im Wellenzahlbereich von ca. 1000 bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  durch die SEI-Bildung. Auch bei genauerem Vergleich der neu entstandenen Signale in Tabelle 14 mit den Banden, die Cabo-Fernandez *et al.* gemessen haben, zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

### Änderung in der Zusammensetzung der SEI nach der Bildung

Da sich der Widerstand der SEI nach der Bildung um Größenordnungen ändert (vgl. Abb. 59 auf S. 103), soll untersucht werden, ob dieses Verhalten mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt. Zur übersichtlichen Darstellung der Messungen sind

diese als Karte in Abb. 68 aufgetragen. Von den SHINER-Spektren wurde dafür jeweils der Untergrund abgezogen, woraufhin die Daten geglättet wurden. Die unterste Zeile in Abb. 68 zeigt das SHINER-Spektrum vor der SEI-Bildung. Das Spektrum in der Zeile darüber wurde während der SEI-Bildung bei einem Potential von 3 bis 0.4 V aufgenommen. Während der nächsten SHINER-Messung endete die SEI-Bildung, sodass das Spektrum halb während der Carbonatzersetzung von 0.4 bis 0.01 V und halb nach der SEI-Bildung bei 3 V aufgenommen wurde. Aufgrund der kurzen und schwer einschätzbaren Dauer der galvanostatischen SEI-Bildung und der relativ langen SHINER-Messungen ist die zeitliche Auflösung begrenzt. Die Änderung des SEI-Widerstands hingegen zieht sich über mehrere Stunden nach der SEI-Bildung. Demnach ist die zeitliche Auflösung zur Beobachtung dieses Verhaltens hinreichend.

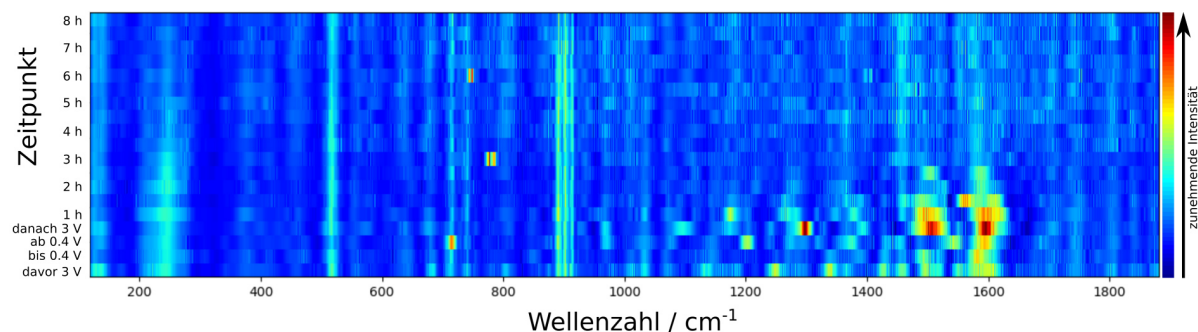


Abbildung 68: Darstellung des Intensitätsverlaufs der korrigierten SHINER-Spektren vor, während und nach der galvanostatischen SEI-Bildung in Farbcodierung.

Wie in Abb. 68 zu sehen ist, ändert sich das SHINER-Spektrum drastisch, sobald die galvanostatische SEI-Bildung beginnt. Die Intensität der vorhandenen Signale und die Anzahl aller Signale sind davon betroffen. Eine Ausnahme bilden die Elektrolytsignale, die über die gesamte Messzeit relativ konstant bleiben. Die prominentesten Elektrolytsignale sind bei  $514\text{ cm}^{-1}$  und mehrere um die  $900\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (vgl. Tab. 10). In den ersten zwei Stunden nach der Bildung zeigen sich vor allem im Wellenzahlbereich von  $1100$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  die größten Veränderungen. In diesem Bereich liegen vor allem die Schwingungen von Carbonylen, was auf eine Vielzahl unterschiedlicher Carbonatzersetzungsprodukte, wie z.B. Dilithiummethylen-dicarbonat oder Semicarbonate, hindeutet (vgl. Tab. 14 auf S. 149).<sup>[10,13,61,129,130]</sup> Cabo-Fernandez *et al.* zeigen ebenfalls deutliche Änderungen und neue Signale in diesem Wellenzahlbereich,



allerdings während der SEI-Bildung.<sup>[10]</sup>

Im Folgenden wird auf einzelne intensive SEI-Signale, die während oder nach der SEI-Bildung auftauchen und anschließend wieder verschwinden, genauer eingegangen. Eine detaillierte Auswertung jedes Signals wäre sehr umfangreich und nicht zielführend, da die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Abb. 69 zeigt beispielsweise eine Bande bei  $971\text{ cm}^{-1}$ , die in keiner der Messungen, die vor der SEI-Bildung erfolgten, detektiert wurde. Es zeigt sich, dass das Signal während der Bildung bei  $< 0.4\text{ V}$  oder kurz nach der Bildung bei  $3\text{ V}$  entsteht und für etwa eine Stunde vorhanden ist, bevor es verschwindet. Das Verschwinden von Peaks während oder nach der Bildung wurde auch von Cabo-Fernandez *et al.* beobachtet.<sup>[10]</sup>

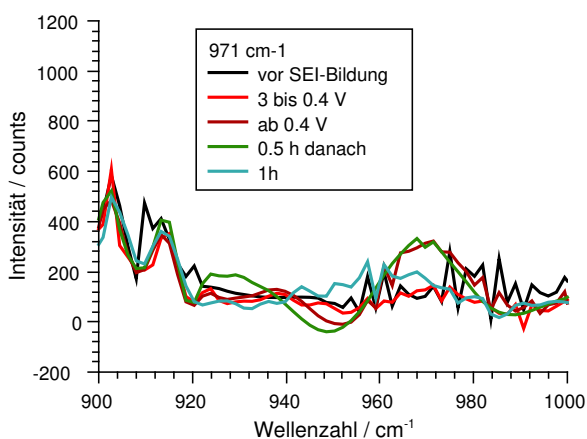


Abbildung 69: Ausschnitt aus den korrigierten SHINER-Spektren während und nach der galvanostatischen SEI-Bildung. Signal bei  $971\text{ cm}^{-1}$ .

Durch den Vergleich der Wellenzahl mit Literaturwerten der Schwingungen der SEI-Bestandteile kann dieses Signal der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{OCO}_2$ -Gruppe in Kombination mit der symmetrischen Streckschwingung der angrenzenden  $\text{COC}$ -Gruppe von einem Dimer des Dilithiummethyldicarbonats<sup>[129]</sup> oder der in-Phase-Schwingung der  $\text{C-O-C}$ -Gruppe von Ethern<sup>[13]</sup> zugeordnet werden (vgl. Tabellen 17 und 31 ab S. 152). Die Ethergruppe kommt im Zersetzungsprodukt Polyethylenoxid vor. Die wahrscheinlichere Zuordnung ist jedoch die zu Dilithiummethyldicarbonat, da sich die Literatur hier einig ist, dass dieses bei der Elektrolytzersetzung entsteht. Nach Zhuang *et al.* liegt die erwähnte

Schwingung bei einer Wellenzahl von  $965\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 17 auf S. 152).<sup>[129]</sup> Das Verschwinden des Signals könnte mit einem Auflösen des Zersetzungsproduktes im Elektrolyten oder durch Trennung des Dimers in Monomere erfolgen, da die Schwingung nur für das Dimer des Dilithiummethylenedicarbonats in diesem Wellenzahlbereich liegt. Das Auftauchen der Bande während der SEI-Bildung ist zu erwarten, da Dilithiummethylenedicarbonat bei niedrigen Potentialen gegen Lithium durch eine Zwei-Elektronen-Reduktion von Ethylencarbonat entsteht.<sup>[61]</sup>

Abb. 70 zeigt weitere temporäre Signale während und nach der SEI-Bildung. Die Banden bei  $1098$  und  $1203\text{ cm}^{-1}$  sind jeweils nur in einer Messung, d.h. für etwa eine halbe Stunde Messzeit, zu erkennen.

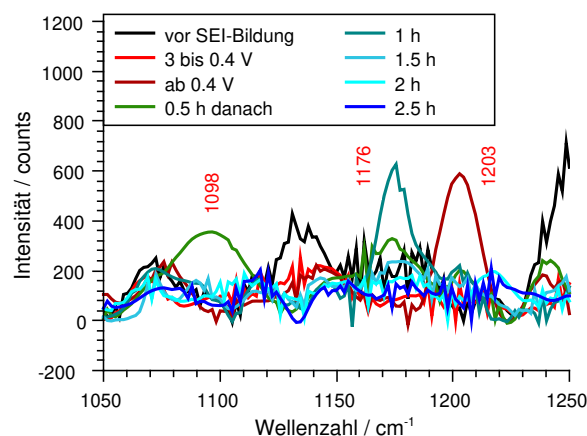


Abbildung 70: Ausschnitt aus den korrigierten SHINER-Spektren während und nach der galvanostatischen SEI-Bildung. Signale bei  $1098$ ,  $1176$  und  $1203\text{ cm}^{-1}$ .

Das breite Signal bei  $1098\text{ cm}^{-1}$  taucht erst kurze Zeit nach der SEI-Bildung auf und kann unterschiedlichen Schwingungen der Carbonylgruppen von verschiedenen Semicarbonaten zugeordnet werden (vgl. Tabellen 14 auf S. 149).<sup>[10,61,79,129]</sup> In diesem Fall könnte auch die  $A_g$ -Schwingung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei  $1091\text{ cm}^{-1}$ <sup>[131]</sup> zugeordnet werden (vgl. Tab. 25 auf S. 157), allerdings ist die Entstehung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei der SEI-Bildung umstritten.<sup>[61]</sup>

Das Signal bei  $1203\text{ cm}^{-1}$  könnte durch die Schwingung der Ethergruppe in PEO<sup>[13]</sup> oder durch die Deformationsschwingung der Methylgruppe von Lithiummethylcarbonat hervorgerufen werden, die nach Gireaud *et al.* bei  $1196\text{ cm}^{-1}$  liegen müsste (vgl. Tabellen 24 und

19 ab S.154).<sup>[79]</sup> Letzteres ist gut löslich im Elektrolyten, was die kurze Verweildauer im SHINER-Spektrum erklären könnte.

Bei  $1176\text{ cm}^{-1}$  ist kurz nach der SEI-Bildung zunächst ein kleineres Signal zu sehen, welches bis eine Stunde nach der Bildung an Intensität zunimmt und anschließend wieder verschwindet. Es lässt sich der Deformationsschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Lithiummethylcarbonats zuordnen, die nach Gireaud *et al.* bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  liegt (vgl. Tab. 18 auf S.153). Die Semicarbonate Lithiummethyl- und Lithiummethylcarbonat entstehen durch die Zersetzung von Ethylmethylcarbonat. Lithiummethylcarbonat kann zusätzlich durch die Zersetzung von Dimethylcarbonat entstehen. Das Auftauchen und Verschwinden der SEI-Peaks nach der Bildung bei 3 V gegen Lithium legt nahe, dass weiterhin Reaktionen in der SEI stattfinden. Durch die elektrochemischen Reduktionen an der Elektrodenoberfläche entstehen Radikale, die auch nach Ende des galvanostatischen Experiments noch weiter reagieren könnten. Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass die organischen SEI-Bestandteile nicht mehr detektiert werden können, da sie sich im Elektrolyten lösen.

Eine weitere Auffälligkeit in Abb. 68 ist die starke zeitliche Verringerung der Intensität aller Peaks außer denen des Elektrolyten. Besonders im Wellenzahlbereich von  $1100$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$ , der sich kurz nach der SEI-Bildung deutlich verändert hat, zeigt sich drei Stunden nach der Bildung hauptsächlich Rauschen. Um auszuschließen, ob diese Reduzierung der Qualität mit einer Verschiebung des Fokus oder mit photochemischen Reaktionen durch die Lasereinstrahlung zusammenhängt, wurden nach der gezeigten Messung noch zwei weitere Spektren mit den gleichen Einstellungen aufgenommen (vgl. Abb. 71). Es zeigt sich keine Verbesserung der Qualität durch Nachfokussierung oder Ortswechsel.

Dieses Verschwinden der SEI-Signale über das gesamte Spektrum wurde auch von Cabofernandez *et al.* beobachtet.<sup>[10]</sup> Dort erfolgte die Abnahme bereits während der SEI-Bildung. Aus den Erkenntnissen in Kapitel 4.2.3 kann geschlussfolgert werden, dass die Abnahme der Spektrenqualität ein Problem der Messmethode ist. Durch das Anlegen von reduktiven Potentialen können die Eigenschaften der SHINs verändert werden, wodurch diese ihre Verstärkung verlieren. Sicher ist, dass eine Abnahme der Gesamtintensität der verstärkten Signale nicht eindeutig auf eine Eigenschaft der SEI hinweist.

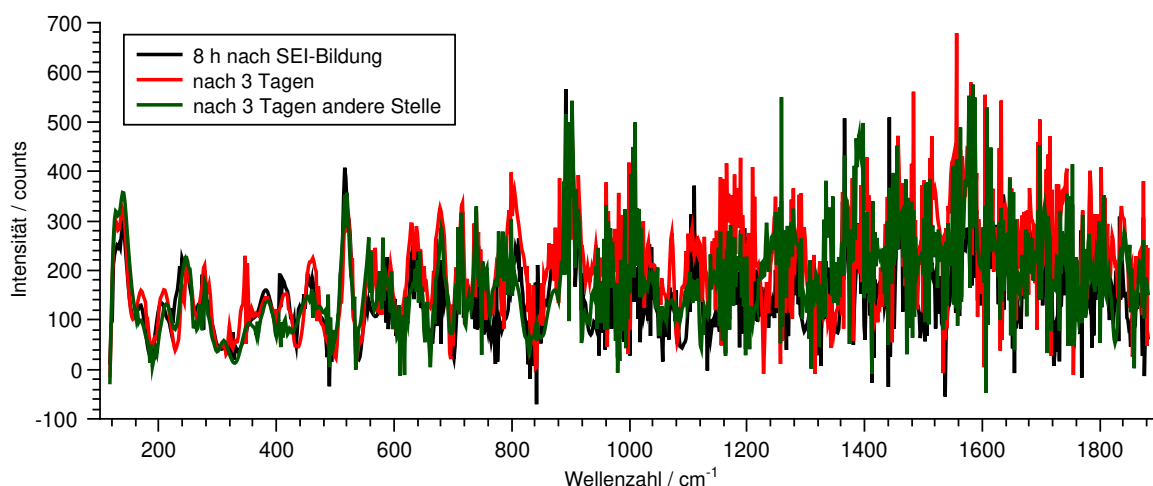


Abbildung 71: Untergrundkorrigierte und geglättete SHINER-Spektren der SEI nach der Messung aus Abb. 68 an verschiedenen Zeitpunkten bzw. Messorten.

#### 4.3.3 Zusammenfassung der SEI-Untersuchung

Die SEI-Bildung erfolgte sowohl durch Cyclovoltammetrie als auch galvanostatisch. Durch die elektrochemischen Vergleichsmessungen in der *surface cell* und durch Vergleich mit der Literatur konnte festgestellt werden, dass die in der RAMAN-Zelle gebildete SEI ähnlich zu der von Kranz *et al.* gebildeten SEI ist.<sup>[72,101]</sup> Sowohl bei der cyclovoltammetrisch als auch bei der galvanostatisch gebildeten SEI konnte nach dem ersten Bildungszyklus ein SEI-Widerstand im  $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ -Bereich gemessen werden, der über mehrere Stunden stark abfiel.

Zur Untersuchung des Zusammenhangs des fallenden Widerstands mit der SEI-Zusammensetzung, wurde zunächst die SEI-Zusammensetzung mittels SHINERS bestimmt. Durch Vergleich der gemessenen Schwingungswellenzahlen mit Literaturwerten konnten deutliche Hinweise auf Dilithiummethylen dicarbonat, Semicarbonate (Lithiummethyl- und Lithiummethylcarbonat), Lithiumalkanolate, Lithiumcarbonsäurederivate und Polyethylenoxid gefunden werden. Diese Bestandteile zählen zu der äußeren organischen SEI, die wenig Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der SEI hat.<sup>[72]</sup> Weitere Signale lassen die Anwesenheit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{PF}_3\text{O}$  vermuten. Die SEI-Signale sind in Tab. 14 auf S. 149 aufgelistet. Meistens konnten die Signale nur in wenigen oder einzelnen Spektren gefunden werden und zusätzlich zeigte sich eine starke Messort-Abhängigkeit in den Spektren. Diese Inkonsistenz

der Messdaten ergibt sich aus dem RAMAN-Verstärkungseffekt und der Inhomogenität der SEI. Da nur an einzelnen Stellen, wo SHINs sehr dicht nebeneinander liegen, *hotspots* mit sehr guter Verstärkung sind, und die SEI mosaikartig aufgebaut ist, ist es wahrscheinlich, dass nur einzelne Phasen in der SEI während einer Messung verstärkt werden, wodurch je nach Messort sehr unterschiedliche Spektren gemessen werden.

Beim Vergleich der SHINER-Spektren während und kurz nach der SEI-Bildung zeigen sich große Veränderungen, was mit den Ergebnissen von Cabo-Fernandez *et al.* in guter Übereinstimmung ist.<sup>[10]</sup> Zur genaueren Untersuchung der Änderung der Zusammensetzung während der Bildung reichte die zeitliche Auflösung nicht aus, allerdings konnte in den ersten drei Stunden nach der Bildung das Entstehen und Verschwinden von SEI-Schwingungen beobachtet werden. Einige der verschwindenden Signale können mit dem Auflösen der Spezies im Elektrolyten oder durch mögliche weitere Reaktionen mit Radikalen begründet werden. Festzuhalten ist, dass sich die Zusammensetzung der SEI bei 3 V gegen Lithium auch nach der Bildung bei noch deutlich ändert. Einige Stunden nach der SEI-Bildung wird die Qualität der Spektren deutlich schlechter, hier wird nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.3 vermutet, dass die plasmonischen Eigenschaften der SHINs sich verschlechtern, wodurch das Signal der SEI nicht mehr hinreichend verstärkt wird. Auch dieses Problem ist bereits in der Literatur aufgetreten.<sup>[10]</sup>

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Anwendbarkeit und dem Informationsgehalt von SHINER- und SER-Messungen und der Anwendung dieser Methoden zur Untersuchung der SEI.

Zunächst wurde eine SHIN-Auftragungsmethode gefunden, durch die die SHINs deutlich gleichmäßiger auf der Oberfläche verteilt werden konnten, als durch die gängige Methode des Auftropfens. Leider war diese Methode zur Anwendung auf Glaskohlenstoff nicht geeignet, weswegen sie nur für die Auftragung auf Silber verwendet wurde.

Anhand der Untersuchungen der Pyridindesorption und -adsorption auf Silber wurde der Informationsgehalt der Signalintensitäten in SHINERS und SERS geprüft, indem die Ergebnisse mit Erkenntnissen aus elektrochemischen Cyclovoltammetrie- und Impedanzmessungen verglichen wurden. Den elektrochemischen Messungen zufolge desorbiert Pyridin in einer Lösung mit 0.5 mM in 100 mM Leitsalz bei einem Potential von -0.4 V gegen Ag/AgCl reversibel. Die Impedanzdaten und ein Vergleich mit den Messungen von Hamelin *et al.* bestätigen dieses Ergebnis.<sup>[51–53]</sup> In den SERS- und SHINERS-Untersuchungen wird eine deutliche Korrelation zwischen Signalintensität und Untergrund deutlich, was bereits lange literaturbekannt ist.<sup>[46]</sup>

Diese Schwankungen der Gesamtintensität können durch Änderung des Verstärkungsfaktors der SHINs zustande kommen.<sup>[40]</sup> Nach dem Vorschlag von Lin *et al.*, die davon ausgehen, dass der Untergrund hauptsächlich durch Photolumineszenz entsteht, werden die Spektren mit dem Untergrund korrigiert.<sup>[31]</sup> Die Korrektur soll die Schwankungen der Gesamtintensität herausrechnen. In den SER-Messungen ist im Potentialbereich der Pyridindesorption auch nach der Korrektur kein Abfall der Intensität der Pyridinsignale zu erkennen, was auf eingefangenes Pyridin in der Oberflächenrauigkeit hinweist.<sup>[50]</sup> Die SHINERS-Untersuchungen zeigen kein einheitliches Bild. Zunächst erscheint es, als könnte die Pyridindesorption vorliegen, wenn die SHINERS-Messergebnisse wie in der Veröffentlichung von Huang *et al.* aufgetragen werden.<sup>[50]</sup> Bei genauerer Betrachtung zeigt sich meist ein Abfall der Intensität bei einem beliebigen Potential und die Reversibilität der Pyridindesorption kann nie beobachtet werden. Dies könnte mit einer Änderung der plasmonischen Eigenschaften der SHINs zusammenhängen. Demnach muss die Literatur über elektrochemische SHINERS kritisch betrachtet werden. Ohne Angaben über den Untergrund oder zusätzliche Messungen, die die

Beobachtungen bestätigen, kann keine Aussage über das Messsystem getroffen werden. Die Korrektur, die von Lin *et al.* verwendet wird, ist in diesem Zusammenhang zu hinterfragen.<sup>[40]</sup> Auch nach der Korrektur der in dieser Dissertation gezeigten Messdaten kann nicht eindeutig auf die Pyridindesorption geschlossen werden. Die Korrektur beruht auf der Annahme, dass der Untergrund durch Photolumineszenz entsteht. Dieser ändert sich jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, zeitlich unabhängig vom Pyridinsignal, d.h. die Annahme trifft in diesem Fall nicht zu.

Allgemein ist große Vorsicht bei der Interpretation von SHINERS-Intensitäten geboten. Die scheinbare Korrelation der Signalintensität des Pyridins mit dem Untergrundintegral und die Ungewissheit, wodurch dieses erzeugt wird, machen eine quantitative Auswertung unmöglich. Hingegen können die Signalwellenzahlen sinnvoll ausgewertet werden, weswegen im Anschluss die SEI-Zusammensetzung und die Änderung der Zusammensetzung untersucht wurden. In diesem System sind vor allem die Signalpositionen interessant und die Intensitäten spielen eine untergeordnete Rolle.

Die SEI-Bildung erfolgte sowohl cyclovoltammetrisch als auch galvanostatisch, wobei die elektrochemischen Daten in guter Übereinstimmung mit denen von Kranz *et al.* stehen.<sup>[72,101]</sup> Dabei wird eine mosaikartige Struktur der SEI angenommen, die sich in zwei Schichten einteilen lässt: eine dünne, partikuläre, anorganische Schicht in der Nähe der Elektrodenoberfläche und eine mit Elektrolyt durchtränkte, weiche, organische, äußere Schicht. Die innere Schicht ist dabei für die passivierenden Eigenschaften verantwortlich.<sup>[72]</sup> Nach der Bildung ist bei beiden Bildungsmethoden ein starker zeitlicher Abfall des SEI-Widerstands zu sehen. Der Zusammenhang dieses Abfalls des SEI-Widerstandes mit einer möglichen Änderung der Zusammensetzung der SEI wurde mittels SHINERS untersucht. Hier zeigen sich große Änderungen in den Spektren während und in den ersten Stunden nach der Bildung. Insgesamt konnten durch Vergleich mit Literaturspektren viele SEI-Bestandteile zugeordnet werden (Dilithiummethylen碳酸, Semicarbonate, Lithiumcarbonsäurederivate, Lithiumalkanolate,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{PF}_3\text{O}$ ).<sup>[10,13,61,129–133]</sup> Das Auftauchen und Verschwinden von SEI-Signalen in den Spektren, die nach der SEI-Bildung aufgenommen wurden, zeigt deutlich, dass eine Änderung

der Zusammensetzung gleichzeitig mit dem Abfall des SEI-Widerstands stattfindet.

Die gerade beschriebenen Änderungen weisen deutlich auf eine gemessene Probeneigenschaft hin. Das simultane Verschwinden fast aller Signale im SHINER-Spektrum hingegen kann nicht als Probeneigenschaft gedeutet werden. Aus den Erkenntnissen der Pyridindesorptions-experimente wird dieses Verhalten auf experimentelle Probleme statt auf Probeneigenschaften zurückgeführt. Auch Cabo-Fernandez *et al.* konnten ein Verschwinden aller SEI-Signale beobachten, was darauf schließen lässt, dass die elektrochemische SHINERS kritisch zu betrachten ist.<sup>[10]</sup>

## 6 Ausblick

Im Folgenden werden Optimierungsvorschläge vorgestellt, wie die Qualität der SHINER-Spektren verbessert werden könnte und auf was bei der Interpretation der Daten geachtet werden sollte. Anschließend werden Kriterien für Messsysteme vorgestellt, welche für eine SHINERS-Untersuchung geeignet sind.

Ein noch bestehendes Problem, welches die Interpretation der SHINERS-Ergebnisse erschwert, ist der Abfall der Gesamtintensität in den SHINER-Spektren. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Degradation der SHINs und damit ein Verlust der plasmonischen Eigenschaften des Silbers sein. Zur Behebung dieses Problems empfiehlt sich eine Wiederholung der Untersuchung der Pyridinadsorption auf Silber mit Goldnanopartikeln. Diese sollten weniger anfällig für Reaktionen sein, obwohl bei Cabo-Fernandez auch ein Abfall der RAMAN-Intensitäten bei Verwendung von Gold-SHINs beobachtet wurde.<sup>[10]</sup> In der Literatur sind zahlreiche Experimente mit Gold-SHINs gezeigt, die vermutlich keine Verschlechterung der SHIN-Qualität während den Messungen zeigen.<sup>[10,31,36]</sup> Es ist zu beachten, dass die Messungen nicht mit dem hier verwendeten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm durchgeführt werden können, da dieser nicht zur Anregung von Oberflächenplasmonen in Gold geeignet ist. Für Messungen mit Gold-SHINs sollte ein roter Laser verwendet werden.

Um eine bessere zeitliche Auflösung, z.B. bei der Untersuchung der SEI-Bildung, zu erhalten,



wäre eine Optimierung der SHINs auf das zu untersuchende System hilfreich. Bei besserer Qualität und somit höherer Verstärkung können die Spektren in kürzerer Zeit aufgenommen und somit während der SEI-Bildung mehr Spektren gemessen werden.

Die Optimierung der SHINs führt noch nicht zwingend zu den optimalen Messbedingungen, da die Verteilung der SHINs auf der Oberfläche einen großen Einfluss auf die Signalintensität der SHINER-Spektren hat. Die Entwicklung eines geeigneten Auftragsverfahren ist demnach mit der Optimierung der SHINs in der Bedeutung gleichzusetzen. Idealerweise sollte eine dicht gepackte Monolage an SHINs auf der zu untersuchenden Oberfläche liegen. Zur Untersuchung auf einer Silberoberfläche konnte ein gutes und einfaches Verfahren gefunden werden, allerdings ist dieses nicht auf Glaskohlenstoffoberflächen übertragbar. Eine Verankerung der SHINs durch Modifizierung der Oberfläche, z.B. mit Ankermolekülen, die an die SHINs und die Oberfläche binden, könnte den erwünschten Effekt erzielen. Dabei ist zu beachten, dass diese Modifikation die zu untersuchende Reaktion auf der Oberfläche beeinflussen könnte.

Um die Änderung der Zusammensetzung nach der SEI-Bildung genauer zu untersuchen, bieten sich Vergleichsmessungen an, die die zeitliche Änderung der Zusammensetzung nach zwei oder drei Bildungszyklen erfassen. Nach zwei bzw. drei Bildungszyklen nimmt der SEI-Widerstand zeitlich ab, wobei jedoch im Gegenteil zu den Messungen nach nur einem SEI-Bildungszyklus die Elastanz und somit die Dicke der SEI konstant bleibt. Es bleibt zu klären, ob eine zeitliche Änderung der Zusammensetzung auch nach mehreren Zyklen auftritt und wie diese mit der Änderung des SEI-Widerstands und der SEI-Elastanz zusammenhängt. Zur besseren Zuordnung der RAMAN-Signale bieten sich HARTREE-FOCK-Simulationen von Schwingungen, der möglichen Zersetzungsprodukte an, wie es bereits von Zhuang *et al.* für das Zersetzungsprodukt Dilithiummethylen dicarbonat durchgeführt wurde.<sup>[129]</sup> Diese können mit den gemessenen Spektren verglichen werden.

Natürlich können, sobald die bisherigen Probleme behoben wurden, weitere Systeme mit SHINERS untersucht werden. Geeignet sind Systeme, bei denen Reaktionen an Grenzflächen ablaufen und die Edukte und Produkte starke RAMAN-Signale zeigen. Die Reaktion von uni-

atomaren Stoffen zu untersuchen ist nicht empfohlen, da hier höchstens die Schwingung des uniatomaren Ions gegen die Elektrodenoberfläche mit SHINERS untersucht werden kann und diese Art von Schwingung sehr schwach ist. Hingegen ist die Gruppenschwingung von möglichst symmetrischen Molekülen oder Ionen, aufgrund der großen Änderung der Polarisierbarkeit während deren Schwingungen, sehr deutlich im RAMAN-Spektrum sichtbar. Auch bei der Untersuchung weiterer Systeme sollte der Untergrund unter dem Spektrum in die Interpretation der Ergebnisse mit einbezogen werden und ein Verlust an Signalintensität nicht mit dem Verlust an Gesamtintensität verwechselt werden. Beim Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur empfiehlt sich kritisch mit dieser umzugehen und die gezeigten Ergebnisse zu hinterfragen.

Um Fehlinterpretationen der Messergebnisse vorzubeugen und Schlussfolgerungen zu beweisen, sollten weitere Methoden zur Untersuchung an Grenzflächen hinzugezogen werden. In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet, da elektrochemische Reaktionen ablaufen und die Produkte dieser Reaktionen die Widerstände und die Kapazitäten in der Messzelle beeinflussen. Weitere Untersuchungen, wie z.B. *in-situ* Transmissionselektronenmikroskopie, Kratzexperimente und Messung der Topographie mittels AFM, können die Interpretation der erhaltenen RAMAN-Spektren erleichtern, Erklärungsansätze validieren und insgesamt zu einer stimmigen Vorstellung des Messsystems beitragen.<sup>[72]</sup>

## Literatur

- [1] Li, J.-F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z.-Q. *Nature* **2010**, 464, 392–395.
- [2] Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Catal. Today* **2009**, 148, 221–231.
- [3] Peled, E.; Golodnttsky, D.; Ardel, G.; Menachem, C.; Bar Tow, D.; Eshkenazy, V. *MRS Proc.* **1995**, 393.
- [4] Wei, J. *Adv. Catal.* **1975**, 24, 57–129.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Die Energie der Zukunft: Zweiter Fortschrittsbericht zur Energiewende. 2017, angerufen am 22.02.2020; [https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/fortschrittsbericht-monitoring-energiewende.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=26](https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/fortschrittsbericht-monitoring-energiewende.pdf?__blob=publicationFile&v=26).
- [6] Thielmann, A.; Sauer, A.; Schnell, M.; Isenmann, R.; Wietschel, M. Technologie-Roadmap Stationäre Energiespeicher 2030. 2015, abgerufen am 03.03.2020; <https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/lib/TRM-SES.pdf>.
- [7] Yoshino, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*; Springer Science+Business Media: New York, 2009.
- [8] Jarnestad, J. Präsentation zur Bekanntgebung des Chemie-Nobelpreises. abgerufen am 03.12.2019; <https://www.nobelprize.org/nobel-prize-lessons-chemistry-2019>.
- [9] Otto, A. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, 6, 309–355.
- [10] Cabo-Fernandez, L.; Bresser, D.; Braga, F.; Passerini, S.; Hardwick, L. J. *Elec. Soc. S* **2018**, 2, 168–177.

- [11] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
- [12] Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, 1st ed.; VCH: Weinheim, 1995.
- [13] Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam, 2011.
- [14] Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. *Handbook of Vibrational Spectroscopy: Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2002.
- [15] Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2012.
- [16] Wiesheu, A. C. Raman-Mikroskopie zur Analyse von organischen Bodensubstanzen und Mikroplastik. Dissertation, Technische Universität München, 2017.
- [17] Hugall, J. T. On the nature of SERS from plasmonic nanostructures. Dissertation, Selwyn College, Cambridge, 2012.
- [18] Wiercigroch, E.; Szafraniec, E.; Czamara, K.; Pacia, M. Z.; Majzner, K.; Kochan, K.; Kaczor, A.; Baranska, M.; Malek, K. *Spectrochim. Acta A* **2017**, *185*, 317–335.
- [19] Gittleson, F. S.; Yao, K. P. C.; Kwabi, D. G.; Sayed, S. Y.; Ryu, W.-H.; Shao-Horn, Y.; Taylor, A. D. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1446–1457.
- [20] Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman spectroscopy: A practical approach*; J. Wiley: Hoboken NJ, 2005.
- [21] Aitchison, H. et al. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 561–600.
- [22] Rodriguez, J. D.; Westenberger, B. J.; Buhse, L. F.; Kauffman, J. F. *Analyst* **2011**, *136*, 4232–4240.
- [23] Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.

- [24] Jeanmaire, D. L.; van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1977**, *84*, 1–20.
- [25] Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2006.
- [26] Willets, K. A.; van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- [27] Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*; Cambridge University Press, 2006.
- [28] Papavassiliou, G. C. *Prog. Solid St. Chem.* **1979**, *12*, 185–271.
- [29] Hergert, W.; Wriedt, T. *The Mie Theory: Basics and Applications*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 169.
- [30] Höflich, K. Plasmonische Eigenschaften von metallhaltigen Nanostrukturen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010.
- [31] Li, J.-F.; Zhang, Y.-J.; Ding, S.-Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z.-Q. *Chem. Rev.* **2017**,
- [32] Link, S.; el Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- [33] Garcia-Vidal, F. J.; Pendry, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1163–1166.
- [34] Creighton, J. A. *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 209–219.
- [35] Li, J.-F.; Anema, J. R.; Wandlowski, T.; Tian, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8399–8409.
- [36] Li, J.-F.; Tian, X. D.; Li, S. B.; Anema, J. R.; Yang, Z. L.; Ding, Y.; Wu, Y. F.; Zeng, Y. M.; Chen, Q. Z.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z.-Q. *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 52–65.
- [37] Otto, A. *Surf. Sci.* **1980**, *92*, 145–152.
- [38] Moskovits, M. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 485–496.
- [39] Mahajan, S.; Cole, R. M.; Speed, J. D.; Pelfrey, S. H.; Russell, A. E.; Bartlett, P. N.; Barnett, S. M.; Baumberg, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7242–7250.

- [40] Lin, K.-Q.; Yi, J.; Zhong, J.-H.; Hu, S.; Liu, B.-J.; Liu, J.-Y.; Zong, C.; Lei, Z.-C.; Wang, X.; Aizpurua, J.; Esteban, R.; Ren, B. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14891.
- [41] Busby, C. C.; Creighton, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **140**, 1982, 379–390.
- [42] Chase, B.; Parkinson, B. *J. Phys. Chem.* **1991**, 7810–7813.
- [43] Bron, M.; Holze, R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 385, 105–113.
- [44] Kudelski, A.; Bukowska, J. *Vib. Spectrosc.* **1996**, *10*, 335–339.
- [45] Galloway, T. A.; Hardwick, L. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2119–2124.
- [46] Otto, A.; Timper, J.; Billmann, J.; Kovacs, G.; Pockrand, I. *Surf. Sci.* **1980**, *92*, L55 – L57.
- [47] Zhang, Z.-M.; Chen, S.; Liang, Y.-Z. *Analyst* **2010**, *135*, 1138–1146.
- [48] Wu, D.-Y.; Li, J.-F.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1025–1041.
- [49] Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. *J. Chem. Soc. Farad. T. 2* **1979**, *75*, 790–798.
- [50] Huang, Y.-F.; Li, C.-Y.; Broadwell, I.; Li, J.-F.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10652–10657.
- [51] Hamelin, A.; Morin, S.; Richer, J.; Lipkowski, J. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *272*, 241–252.
- [52] Hamelin, A.; Morin, S.; Richer, J.; Lipkowski, J. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1990**, *285*, 249–262.
- [53] Hamelin, A.; Morin, S.; Richer, J.; Lipkowski, J. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 195–209.
- [54] SDBS, Raman-Eintrag zu Pyridin: SDBS-Nr. 518. abgerufen am 04.07.2019; [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- [55] Ji-Yang;; Dong, J.-C.; Kumar, V. V.; Li, J.-F.; Tian, Z.-Q. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *1*, 16–21.

- [56] Kline, C. H.; Turkevich, J. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 300–309.
- [57] Korthauer, R. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, Deutschland, 2018.
- [58] Lithium Ion Battery. abgerufen am 05.09.2019; <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/>.
- [59] Lu, J. et al. A lithium–oxygen battery based on lithium superoxide. abgerufen am 05.09.2016; <https://www.nature.com/articles/nature16484>.
- [60] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [61] Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6332–6341.
- [62] Whittingham, M. S. *Science* **1976**, *192*, 1126.
- [63] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783.
- [64] Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *89*, 292–308.
- [65] Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberbach, W. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 228–231.
- [66] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *144*, L208–L210.
- [67] Zaban, A.; Aurbach, D. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 289–295.
- [68] Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 380–384.
- [69] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Pencienier, J. *Handbook of Battery Materials: Anode/electrolyte interface*; Verlag Chemie (VCH), 1969; Vol. 410.
- [70] Peled, E.; Menkin, S. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1703–A1719.

- [71] Yoshida, T.; Takahashi, M.; Morikawa, S.; Ihara, C.; Katsukawa, H.; Shiratsuchi, T.; Yamaki, J.-I. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A576–A582.
- [72] Kranz, T.; Kranz, S.; Miß, V.; Schapp, J.; Roling, B. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3777–A3784.
- [73] Kanamura, K.; Tamura, H.; Takehara, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *333*, 127–142.
- [74] Aurbach, D.; Zaban, A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 155–179.
- [75] Odziemkowski, M.; Irish, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *140*, 1546–1555.
- [76] Andersson, A. M.; Edström, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1100.
- [77] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Menachem, C.; Bar-Tow, D. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *145*, 34823486.
- [78] Peled, E.; Bar Tow, D.; Merson, A.; Gladkich, A.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 52–57.
- [79] Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Pilard, S.; Tarascon, J.-M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A850–A857.
- [80] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3809–3820.
- [81] Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Chusid, O.; Carmeli, Y.; Babai, M.; Yamin, H. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 603–611.
- [82] Morigaki, K.; Ohta, A. *J. Power Sources* **1998**, *76*, 159–166.
- [83] Bar-Tow, D.; Peled, E.; Burstein, L. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 824–832.
- [84] Kominato, A.; Yasukawa, E.; Sato, N.; Ijuuin, T.; Asahina, H.; Mori, S. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 471–475.
- [85] Aurbach, D.; Cohen, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3525–3532.



- [86] Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2195–2206.
- [87] Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yamin, H. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2882–2890.
- [88] Aurbach, D.; Gofer, Y.; Ben-Zion, M.; Aped, P. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 451–471.
- [89] Xu, K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.
- [90] Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Aurbach, D.; Carmeli, Y.; Yamin, H.; Luski, S. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2559–2569.
- [91] Kang, S.-H.; Abraham, D. P.; Xiao, A.; Lucht, B. L. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 526–532.
- [92] Zhuang, G. V.; Ross, P. N. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A136–A139.
- [93] Mori, S.; Asahina, H.; Suzuki, H.; Yonei, A.; Yokoto, K. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 59–64.
- [94] Zhang, H.-L.; Li, F.; Liu, C.; Tan, J.; Cheng, H.-M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22205–22211.
- [95] Aurbach, D.; Moshkovich, M. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2629–2639.
- [96] Augustsson, A.; Herstedt, M.; Guo, J.-H.; Edström, K.; Zhuang, G. V.; Ross, J. P. N.; Rubensson, J.-E.; Nordgren, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4185–4189.
- [97] Aurbach, D. *J. Power Sources* **2003**, *497*, 119–121.
- [98] Aurbach, D.; Moshkovich, M.; Cohen, Y.; Schechter, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 2947–2960.
- [99] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*, 2nd ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- [100] Brug, G. J.; Van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275–295.
- [101] Kranz, S.; Kranz, T.; Graubner, T.; Yusim, Y.; Hellweg, L.; Roling, B. *J. Soc. S* **2019**, *2*, 1026–1036.

- [102] Lee, G.; Gommers, R.; Waselewski, F.; Wohlfahrt, K.; O’Leary, A. *J. Open Source Softw.* **2019**, *4*, 1237.
- [103] Eilers, P. H. C. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3631–3636.
- [104] Eilers, P. H. C.; Boelens, H. *Unpubl. Manuscr* **2005**,
- [105] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [106] Krutyakov, Y. A.; Kudrinskiy, A. A.; Olenin, A. Y.; Lisichkin, G. V. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 233–257.
- [107] Li, C.-Y.; Chen, S.-Y.; Zheng, Y.-L.; Chen, S.-P.; Panneerselvam, R.; Chen, S.; Xu, Q.-C.; Chen, Y.-X.; Yang, Z.-L.; Wu, D.-Y.; Li, J.-F.; Tian, Z.-Q. *Electrochim. Acta* **2016**, *199*, 388–393.
- [108] Abdulrahman, H. B.; Kołataj, K.; Lenczewski, P.; Krajczewski, J.; Kudelski, A. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *388*, 704–709.
- [109] Nataf, M. G. F. New approaches to understand conductive and polar domain walls by Raman spectroscopy and low energy electron microscopy. Dissertation, L’Universite du Luxembourg, L’Universite Paris-Saclay, L’Universite Paris-Sud, 2016.
- [110] rhd instruments, TSC Raman. abgerufen am 05.02.2019; [rhd-instruments.de/en/products](http://rhd-instruments.de/en/products).
- [111] Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J.; Paul, R. L.; Reid, E. S. *J. Raman Spectrosc.* **1976**, *4*, 269–274.
- [112] Pettinger, B.; Wetzlel, H. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *78*, 398–403.
- [113] Zelenay, P.; Rice-Jackson, L. M.; Wieckowski, A. *Langmuir* **1990**, *6*, 974–979.
- [114] Li, J.-F.; Rudnev, A.; Fu, Y.; Bodappa, N.; Wandlowski, T. *ACS nano* **2013**, *7*, 8940–8952.
- [115] Tsoutsis, D.; Montenegro, J. M.; Dommershausen, F.; Koert, U.; Liz-Marzán, L. M.; Parak, W. J.; Alvarez-Puebla, R. A. *ACS nano* **2011**, *5*, 7539–7546.

- [116] Murray, J. W. *J. Colloid Interf. Sci.* **1974**, *46*, 357–371.
- [117] Łukomska, A.; Sobkowski, J. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 95–102.
- [118] Wallauer, J.; Druschler, M.; Huber, B.; Roling, B. *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 1143–1153.
- [119] Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1995**, *41*, 623–630.
- [120] Zhang, N.; Wang, X.-R.; Yuan, Y.-X.; Wang, H.-F.; Xu, M.-M.; Ren, Z.-G.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *751*, 137–143.
- [121] Yeshchenko, O. A.; Bondarchuk, I. S.; Losytsky, M. Y.; Alexeenko, A. A. *Plasmonics* **2014**, *9*, 93–101.
- [122] rhd instruments, TSC Surface. abgerufen am 05.02.2020; <https://www.rhd-instruments.de/en/products/cells/tsc-surface>.
- [123] Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243.
- [124] Kranz, S.; Kranz, T.; Jaegermann, A. G.; Roling, B. *J. Power Sources* **2019**, *418*, 138–146.
- [125] SDBS, Raman-Eintrag zu Ethylencarbonat: SDBS-Nr. 2392. abgerufen am 06.02.2020; [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- [126] SDBS, Raman-Eintrag zu Dimethylcarbonat: SDBS-Nr.: 2209. abgerufen am 06.02.2020; [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- [127] Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379–20385.
- [128] Balabajew, M.; Reinhardt, H.; Bock, N.; Duchardt, M.; Kachel, S.; Hampp, N.; Roling, B. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 679–688.

- [129] Zhuang, G. V.; Xu, K.; Yang, H.; Jow, T. R.; Ross, P. N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17567–17573.
- [130] Zhuang, G. V.; Yang, H.; Ross, J. P. N.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochem. Solid St.* **2006**, *9*, A64–A68.
- [131] Brooker, M. H.; Bates, J. B. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4788–4796.
- [132] Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 493–500.
- [133] Chaurasia, S. K.; Singh, R. H.; Chandra, S. *Vib. Spectrosc.* **2013**, *68*, 190–195.
- [134] Irikura, K. K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2007**, *36*, 389–397.

## 7 Anhang

### SHIN-Auftragung

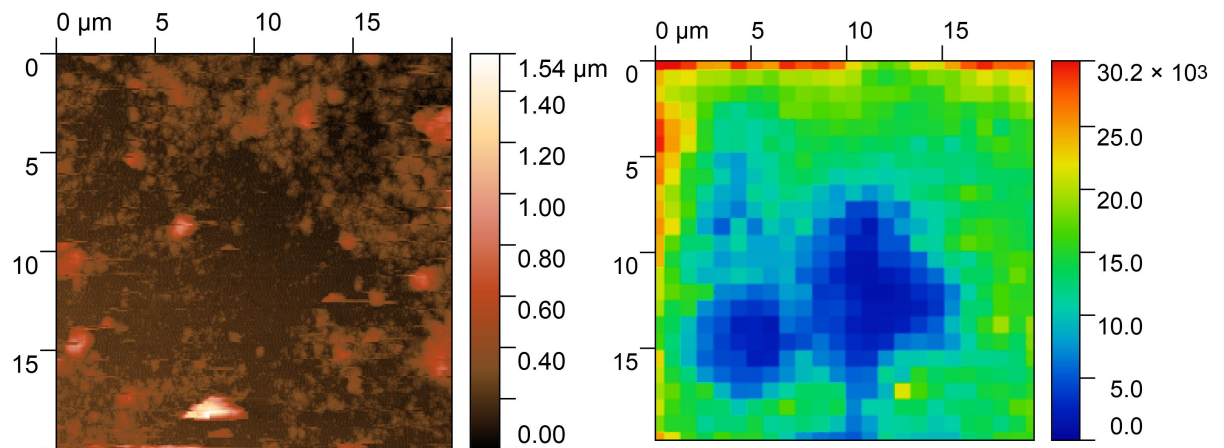


Abbildung 72: AFM-Bild (links) und Intensität des RAMAN-Signals bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  (rechts) der SHIN-Verteilung nach Sedimentation der SHINs aus einer halb verdünnten SHIN-Dispersion. Stelle mit geringerer SHIN-Bedeckung.

## Pyridindesorption auf Silber

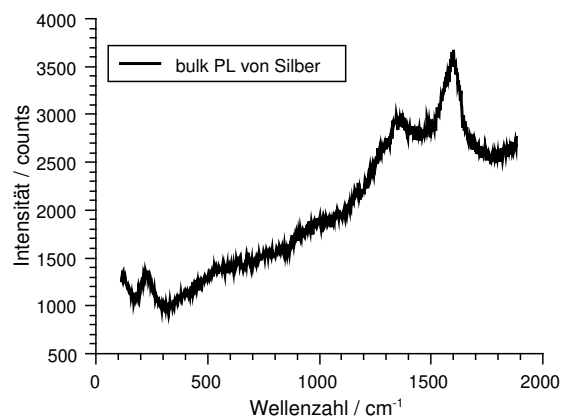


Abbildung 73: Photolumineszenzspektrum einer Silberplatte.

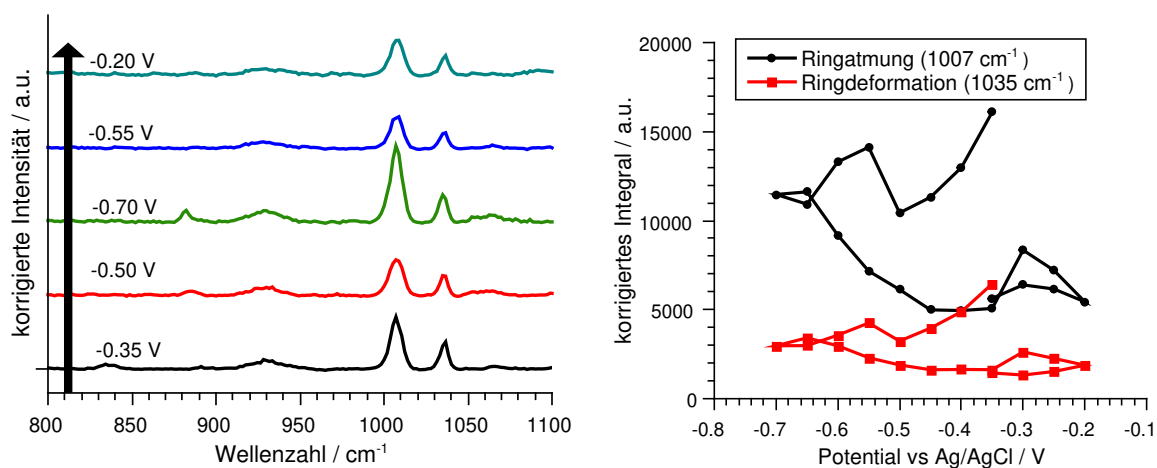


Abbildung 74: Korrigierte SER-Spektren (links) und korrigierte Integrale des Pyridinsignals in Abhängigkeit des Potentials (rechts) von 10 mM Pyridin in einer 10 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung.

## Untersuchung der SEI

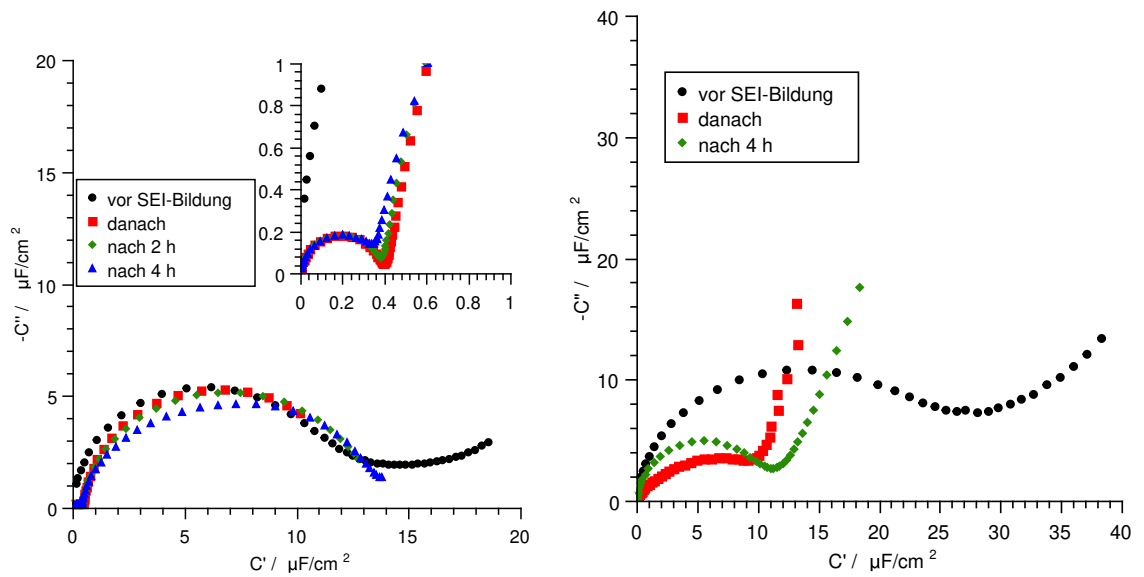


Abbildung 75: *Nyquist-Auftragung der komplexen Kapazität mit Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs von einer SEI, die mittels CV in der surface cell gebildet wurde (links) und Nyquist-Auftragung der komplexen Kapazität einer SEI, die mittels CV in der RAMAN-Zelle gebildet wurde (rechts).*

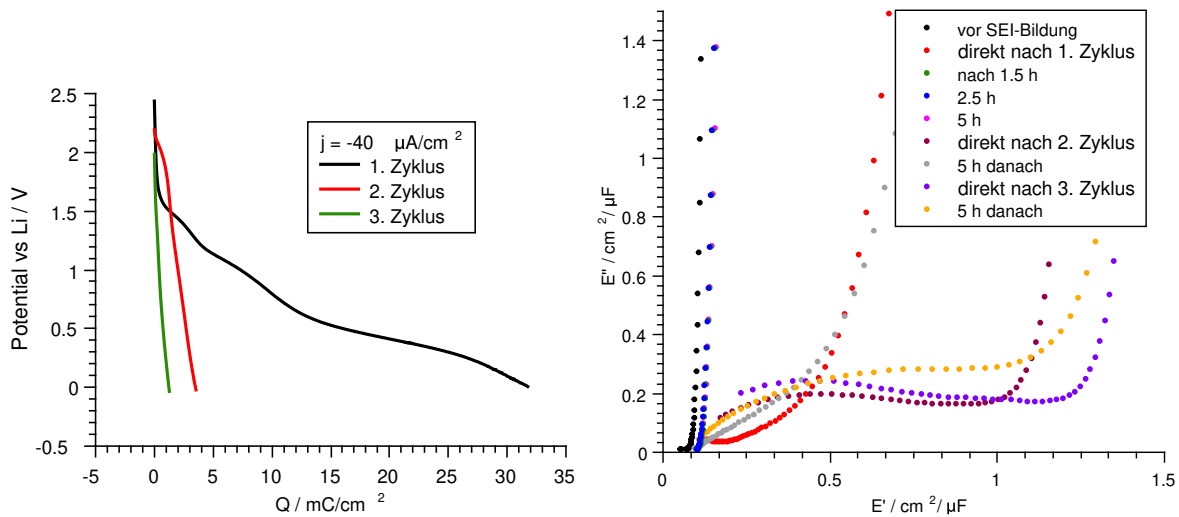


Abbildung 76: Potential gegen geflossene Ladung bei galvanostatischer SEI-Bildung (links) und Nyquist-Auftragung der komplexen Elastanz (rechts) gemessen in der surface cell.

Tabelle 11: Kapazitäten und Widerstände einer SEI, deren Bildung in Abb. 76 gezeigt ist.

nach Zyklus	t / h	$f_{max} / \text{Hz}$	$C_{SEI} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_{SEI} / \Omega \text{cm}^2$
1	0	32	1.7	2900
1	0.5	(< 0.1)	(5.6)	$(2.8 \cdot 10^5)$
1	1.5	(< 0.1)	(7.9)	$(2.0 \cdot 10^5)$
1	5	(< 0.1)	(7.5)	$(2.1 \cdot 10^5)$
2	0	2.5	0.87	$7.3 \cdot 10^4$
2	5	79	1.7	1200
3	0	1.3	0.74	$1.7 \cdot 10^5$
3	5	20	0.77	$1.0 \cdot 10^4$

Tabelle 12: Kapazitäten und Widerstände der SEI, deren Bildung in Abb. 77 gezeigt ist.

nach Zyklus	$f_{max} / \text{Hz}$	$C_{SEI} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_{SEI} / \Omega \text{cm}^2$	$d_{SEI} / \text{nm}$
1	1000	0.38	420	23
2	250	0.35	1800	25
19	200	0.29	2700	30



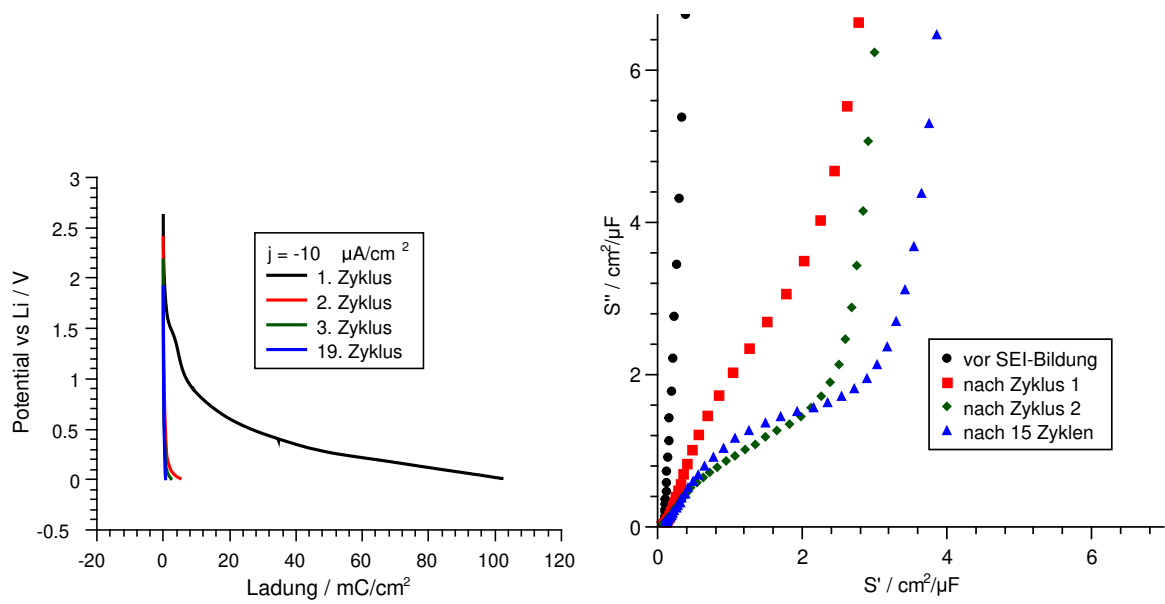


Abbildung 77: *Potential gegen geflossene Ladung bei galvanostatischer Bildung der SEI mit einer Stromdichte von  $j = -10 \mu\text{A cm}^{-2}$  (links) und Nyquist-Auftragung in der Elastanzebene (rechts) gemessen in einer RAMAN-Zelle.*

## Schwingungen der SEI und anderen Komponenten von Lithiumionen-Batterien

Tab. 13 zeigt alle Signale, die schon vor der SEI-Bildung mittels SHINERS gemessen wurden. In Tab. 14 sind die Signale, die nach der SEI-Bildung zusätzlich auftreten, aufgelistet und möglichen SEI-Zersetzungsprodukten zugeordnet. Welche Schwingung der Produkte im Detail gemeint ist, ist den Tabellen 16 bis 33 zu entnehmen.

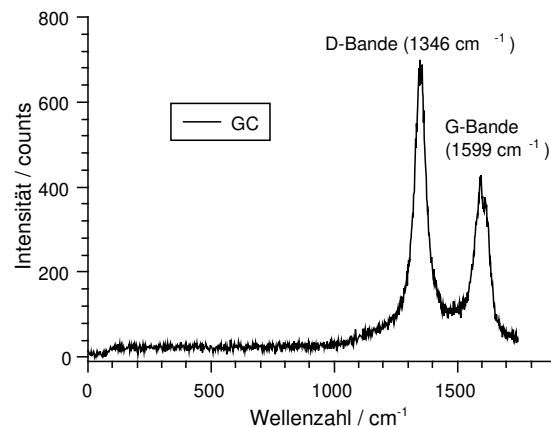


Abbildung 78: RAMAN-Spektrum von Glaskohlenstoff.

Tabelle 13: Zuordnung der aller Signale aus 14 SHINER-Spektren vor der SEI-Bildung.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
1837	1	
1812	1	
1803 - 1806	2	
1750	1	
1602	1	
1591 - 1592	2	
1587	1	
1581 - 1584	3	
1576	1	
1567	1	

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 13 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
1540	1	
1527	1	
1514 - 1514	3	
1511	2	
1508 - 1508	4	
1504	1	
1501	1	
1495	1	
1455 - 1459	8	
1452 - 1452	3	
1436	2	
1427 - 1432	5	
1422	1	
1396	1	
1390 - 1393	2	
1386 - 1388	8	
1363	1	
1356	1	
1353	2	
1343	1	
1338 - 1338	2	
1271 - 1274	8	
1269	1	
1252	1	
1247 - 1249	2	
1240 - 1242	2	

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 13 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
1155	1	
1143 - 1148	8	
1067 - 1071	2	
1041	1	
1034	1	
1031	1	
1008 - 1012	6	
1005	1	
1001	1	
975	1	EC <sup>[125]</sup>
940	1	
931 - 936	5	
928	1	
912 - 914	14	DMC <sup>[126]</sup>
903 - 903	11	Elektrolyt
899	2	Elektrolyt
891 - 892	12	Elektrolyt
888	2	Elektrolyt
800	1	
738 - 742	14	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> <sup>[127]</sup>
715 - 717	6	EC <sup>[125]</sup>
713 - 713	7	Elektrolyt
685	1	
678	2	
671	1	
636 - 636	2	

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 13 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
563	1	
557 - 559	3	
555 - 555	3	
514 - 518	12	DMC <sup>[126]</sup>
436 - 438	3	
385	1	
253 - 253	2	
249 - 251	2	
245	2	
238 - 240	3	
208	1	
140	1	
129	1	
125	1	
121	2	

Tabelle 14: Zuordnung der neu auftretenden Signale aus den SHINERS-Spektren nach der SEI-Bildung.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
1879	1	Carbonyl <sup>[13]</sup>
1736 - 1744	6	Carbonyl <sup>[13]</sup>
1702 - 1709	3	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1687 - 1689	2	RCOOLi oder ROCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1673	1	RCOOLi, ROCOOLi <sup>[10,61]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[129]</sup>

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 14 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / cm <sup>-1</sup>	Häufigkeit	Zuordnung
1631	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup>
1621	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi, CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup>
1604 - 1612	5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi, CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup>
1596 - 1599	5	Glaskohlenstoff, CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup>
1570 - 1573	3	(CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup>
1560 - 1563	6	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1550 - 1553	6	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1542 - 1547	4	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1531	1	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1521	2	RCOOLi <sup>[10,61]</sup>
1490	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[129]</sup> o. PEO <sup>[10,132,133]</sup>
1464	2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>[131]</sup> o. CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[79,130]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[129]</sup>
1446 - 1449	3	(CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup> o. CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[10,61,79,130]</sup> o. PEO <sup>[10,132,133]</sup>
1376 - 1379	2	CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[79,130]</sup> o. (CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[129]</sup>
1366 - 1370	5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi <sup>[79]</sup> o. CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[130]</sup>
1349	3	Glaskohlenstoff o. CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[79,130]</sup>
1318 - 1323	3	(CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup> o. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCOOLi, CH <sub>3</sub> OCOOLi <sup>[79]</sup> o. Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup>
1279 - 1298	7	(CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> <sup>[10,61,129]</sup> , Phosphorverbindung <sup>[13]</sup> o. PEO <sup>[10,132,133]</sup>
1266	2	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> o. Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup>
1211 - 1218	3	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> o. Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup>

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 14 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
1203	1	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> , Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup> o. $\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[79]}$
1184 - 1188	2	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> , Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup> o. $\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[79]}$
1174 - 1176	3	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> , Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup> o. $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[79]}$
1167	1	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup> , Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup> o. $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[79]}$
1160 - 1161	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOLi}^{[79]}$ o. $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[129]}$
1130 - 1138	4	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[129]}$ , $\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[130]}$ o. $\text{PEO}^{[10,132,133]}$
1116	1	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[129]}$
1097	1	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[10,61,129]}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOLi}^{[10,61,79]}$ , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}^{[10,61,79]}$
1090	1	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[10,61,129]}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}^{[10,61,79]}$ , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}^{[10,61,79]}$ o. $\text{Li}_2\text{CO}_3^{[131]}$
1074 - 1081	3	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[10,61,129]}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOLi}^{[10,61,79]}$ , $\text{ROLi}^{[10,61]}$ , $\text{CO}_3^{2- [13]}$
1022 - 1026	3	$\text{ROCOOLi}^{[10,61]}$ o. $\text{ROLi}^{[10,61]}$
998	1	$\text{ROLi}^{[10,61]}$ , Ether <sup>[13]</sup>
966 - 971	3	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[129]}$ , Ether <sup>[13]</sup>
952 - 959	4	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[129]}$ , Alkanole/Ether <sup>[13]</sup>
945	2	$\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[79]}$ , Ether/Phosphorverbindungen <sup>[13]</sup>
924	1	Ether <sup>[13]</sup>
873	1	Alkanole/Ether <sup>[13]</sup>
844	1	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[10,61,129,130]}$ , $\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[10,61,79,130]}$ o. $\text{PEO}^{[10,132,133]}$
804 - 812	7	$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2^{[10,61]}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOLi}^{[10,61,79]}$ , $\text{CH}_3\text{OCOOLi}^{[10,61,79]}$

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 14 – Fortsetzung von vorheriger Seite.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Häufigkeit	Zuordnung
785	1	Alkanole <sup>[13]</sup>
778	1	Alkanole <sup>[13]</sup>
644	1	-
638 - 642	4	-
566	1	ROLi <sup>[10,61]</sup>
551 - 552	2	ROLi <sup>[10,61]</sup>
548	2	ROLi <sup>[10,61]</sup>
503	1	ROLi <sup>[10,61]</sup>
496	2	ROLi <sup>[10,61]</sup>
459	1	-
453 - 454	3	-
428	1	-
411 - 415	2	-
406	1	-
394	1	-
391	1	-
381	2	-
373 - 377	6	-
339	1	-
305	1	-
234	1	-
228	1	PEO <sup>[10,132,133]</sup>
222	1	-
216	1	-
136	1	-



## Schwingungen von SEI-Bestandteilen aus der Literatur

Die in den Tabellen 16 bis 33 verwendeten Abkürzungen für die Schwingungen sind in Tab. 15 aufgelistet.

Tabelle 15: *Abkürzungen für Schwingungen.*

Abkürzung	englische Bezeichnung	deutsche Bezeichnung
str.	stretching	Streckschwingung
sym.	symmetric	symmetrisch
asym.	asymmetric	asymmetrisch
out-of-plane	out-of-plane	Schwingung aus der Ebene heraus
in-plane	in-plane	Schwingung innerhalb der Ebene
bend.	bending	Deformationsschwingung
def.	deformation	Deformationsschwingung
rock.	rocking	Schaukelschwingung (Unterart def.)
Torsion	torsion	Torsionsschwingung (Unterart def.)
twist.	twisting	Torsionsschwingung (Unterart def.)
scis.	scissoring	Scherschwingung (Unterart def.)
wag.	wagging	Wippschwingung (Unterart def.)
umbrella	umbrella	schirmartige Deformationsschwingung
deg.	degenerate	entartete Schwingung
D-LAM	disorder-longitudinal acoustic mode	

Tabelle 16: RAMAN und IR-Schwingungen von Dilithiummethyldicarbonat im Bereich von 0 bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

Dilithiummethyldicarbonat ((CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> )		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
C=O	asym. str.	1634-1650 <sup>[10,61]</sup>
OCO	asym. str.	1582-1663 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub>	scissoring def.	1452-1483 <sup>[129]</sup>
CO <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>	asym. str. + twist.	1402-1427 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub>	bend.	1396-1450 <sup>[10,61]</sup>
CO <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>	asym. str. + twist.	1385 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub>	wag.	1302-1318 <sup>[129]</sup>
C=O	sym. str.	1290-1320 <sup>[10,61]</sup>
COC	asym. str.	1115 <sup>[129]</sup>
COC + OCO	asym. str. + sym str.	1061-1137 <sup>[129]</sup>
C-O	str.	1050-1100 <sup>[10,61]</sup>
CO <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>	out-of-plane bend. + out-of-plane rock. twist.	825-840 <sup>[129]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	820-840 <sup>[10,61]</sup>
OCO	def.	726-740 <sup>[129]</sup>

Tabelle 17: *IR-Schwingungen des Dilithiummethyldicarbonat-Dimers im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Dilithiummethyldicarbonat-Dimer (((CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
OCO	asym. str.	1651 <sup>[129]</sup>
OCO	asym. str.	1583 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub>	scis. def.	1484 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub> + COC	scis. def.	1457 <sup>[129]</sup>
OCO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub>	asym. str. + twist.	1412 <sup>[129]</sup>
OCO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub>	asym. str. + twist.	1389 <sup>[129]</sup>
CH <sub>2</sub>	wag.	1307 <sup>[129]</sup>
COC	asym. str.	1151 <sup>[129]</sup>
COC + OCO	asym. + sym. str.	1131 <sup>[129]</sup>
OCO <sub>2</sub> + COC	sym. str.	965 <sup>[129]</sup>
CO <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>	out-of-plane bend. + rock. twist.	840 <sup>[129]</sup>
OCO	def.	746 <sup>[129]</sup>

Tabelle 18: *IR-Schwingungen von Lithiumethylcarbonat im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiumethylcarbonat (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
CO <sub>2</sub>	asym. str.	1637 <sup>[79]</sup>
CO <sub>2</sub>	asym. str.	1616 <sup>[79]</sup>
CO	sym. str.	1481 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	degenerate def.	1460 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	degenerate def.	1437 <sup>[79]</sup>
CO	sym. str.	1372 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	rock.	1330 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	def.	1170 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	def.	1156 <sup>[79]</sup>
CO	str.	1097 <sup>[79]</sup>
CO	str.	1084 <sup>[79]</sup>
CO	str.	1009 <sup>[79]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	826 <sup>[79]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	811 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	bend.	887 <sup>[79]</sup>

Tabelle 19: *IR-Schwingungen von Lithiummethylcarbonat im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiummethylcarbonat (CH <sub>3</sub> OCO <sub>2</sub> Li)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
CO <sub>2</sub>	asym. str.	1645 <sup>[79]</sup>
CO <sub>2</sub>	asym. str.	1618 <sup>[79]</sup>
OCO	asym. str.	1597 <sup>[130]</sup>
OCO + CH <sub>3</sub>	sym str. + umbrella	1497 <sup>[130]</sup>
CH <sub>3</sub>	deg. def.	1465 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	asym. def.	1459 <sup>[130]</sup>
CH <sub>3</sub>	deg. def.	1442 <sup>[79]</sup>
OCO <sub>2</sub>	asym. str.	1394 <sup>[130]</sup>
CO	sym. str.	1382 <sup>[79]</sup>
CO	sym. str.	1347 <sup>[79]</sup>
CO	sym. str.	1325 <sup>[79]</sup>
CH <sub>3</sub>	def.	1196 <sup>[79]</sup>
COC	asym. str.	1128 <sup>[130]</sup>
CO	str.	1098 <sup>[79]</sup>
CO	str.	936 <sup>[79]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	840 <sup>[79]</sup>
OCO <sub>2</sub>	out-of-plane bend.	835 <sup>[130]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	824 <sup>[79]</sup>
CO <sub>3</sub>	bend.	820 <sup>[79]</sup>

Tabelle 20: *IR-Schwingungen von Lithiummethylocarbonat als Dimer im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiummethylocarbonat-Dimer ((CH <sub>3</sub> OCO <sub>2</sub> Li) <sub>2</sub> )		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
OCO	asym. str.	1652-1659 <sup>[130]</sup>
OCO + CH <sub>3</sub>	sym. str. + umbrella	1478-1482 <sup>[130]</sup>
CH <sub>3</sub>	asym. def.	1458-1465 <sup>[130]</sup>
-	-	1452 <sup>[130]</sup>
OCO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	asym. str. + sym. def.	1370-1377 <sup>[130]</sup>
-	-	1350 <sup>[130]</sup>
COC	asym. str.	1096-1143 <sup>[130]</sup>
OCO <sub>2</sub>	out-of-plane bend.	822-835 <sup>[130]</sup>

Tabelle 21: *RAMAN-Schwingungen von Semicarbonaten im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Semicarbonate (ROCO <sub>2</sub> Li)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
C=O	asym. str.	1610-1680 <sup>[10,61]</sup>
CH <sub>2</sub>	bend.	1400-1450 <sup>[10,61]</sup>
C=O	sym. str.	1300-1350 <sup>[10,61]</sup>
C-O	bend.	1020-1115 <sup>[10,61]</sup>
OCO <sub>2</sub>	bend.	820-840 <sup>[10,61]</sup>

Tabelle 22: *RAMAN-Schwingungen von Lithiumcarbonsäurederivaten im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiumcarbonsäurederivate (RCO <sub>2</sub> Li)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
C=O	asym. str.	1500-1700 <sup>[10,61]</sup>

Tabelle 23: RAMAN-Schwingungen von Lithiumalkanolaten im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.

Lithiumalkanolate (RCOLi)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
C-O	str.	1000-1100 <sup>[10,61]</sup>
Li-O	str.	500-600 <sup>[10,61]</sup>

Tabelle 24: RAMAN-Schwingungen von Polyethylenoxid mit einer Molmasse von ca. 100000 g mol<sup>-1</sup> im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.

Polyethylenoxid (PEO)		
Gruppe	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
CH <sub>2</sub>	asym. bend.	1480 <sup>[10,132,133]</sup>
CH <sub>2</sub>	bend.	1445 <sup>[10,132,133]</sup>
CH <sub>2</sub>	bend.	1396 <sup>[10,132,133]</sup>
CH <sub>2</sub>	asym. Torsion	1281 <sup>[10,132,133]</sup>
CH <sub>2</sub>	Torsion	1234 <sup>[10,132,133]</sup>
CC + COC	str.	1142 <sup>[10,132,133]</sup>
CC+CH <sub>2</sub>	str.	1125 <sup>[10,132,133]</sup>
COC + CH <sub>2</sub>	str. + rock.	1063 <sup>[10,132,133]</sup>
CO + CH <sub>2</sub>	str. + rock.	860 <sup>[10,132,133]</sup>
CH <sub>2</sub>	rock.	844 <sup>[10,132,133]</sup>
		582 <sup>[10,132,133]</sup>
OCC + COC + COC	asym. bend. + bend. + sym. str.	535 <sup>[10,132,133]</sup>
COC + OCC	bend.	363 <sup>[10,132,133]</sup>
OCC + COC + CC	bend. + bend. + rock.	279 <sup>[10,132,133]</sup>
-	D-LAM	228 <sup>[10,132,133]</sup>

Tabelle 25: *RAMAN-Schwingungen von Lithiumcarbonat im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiumcarbonat (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	
Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
2v <sub>2</sub>	1720 <sup>[131]</sup>
A <sub>g</sub> +B <sub>g</sub>	1459 <sup>[131]</sup>
A <sub>g</sub>	1091 <sup>[131]</sup>
-	748 <sup>[131]</sup>
A <sub>g</sub> +B <sub>g</sub>	711 <sup>[131]</sup>
-	192 <sup>[131]</sup>
-	156 <sup>[131]</sup>
-	126 <sup>[131]</sup>
-	95 <sup>[131]</sup>

Tabelle 26: *Schwingungen von Lithiumfluorid im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.*

Lithiumfluorid (LiF)	
Art der Schwingung	Wellenzahlbereich
Σ	911 <sup>[134]</sup>



## Relevante Gruppenschwingungen aus der Literatur

Die Abkürzungen, die die Intensität der RAMAN-Streuung beschreiben, sind in Tab. 27 erklärt.

Tabelle 27: *Abkürzungen der Intensität der RAMAN-Streuung.*

Abkürzung	englische Bezeichnung	deutsche Bezeichnung
vw	very weak	sehr schwach
w	weak	schwach
mw	medium weak	mittel-schwach
m	medium	mittel
ms	medium strong	mittel-stark
s	strong	stark
vs	very strong	sehr stark

Tabelle 28: RAMAN-Schwingungen von Carbonylen im Bereich von 0 bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

Carbonyle				
Gruppe	chemische Umgebung	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich	Intensität
C=O	R-(C=O)-O-(C=O)-R	in-phase str.	1815-1825 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R-(C=O)-O-(C=O)-R	out-of-phase str.	1745-1755 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R-(C=O)-OR	str.	1735-1750 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R-CH=O	str.	1720-1740 <sup>[13]</sup>	m
C=O	H-(C=O)-OR	str.	1720-1725 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R <sub>2</sub> C=O	str.	1705-1725 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R-(C=O)-OH Dimer	in-phase str.	1630-1670 <sup>[13]</sup>	m
C=O	R-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	out-of-phase str.	1540-1650 <sup>[13]</sup>	w
C=O	R-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	in-phase str.	1360-1450 <sup>[13]</sup>	s

Tabelle 29: RAMAN-Schwingungen von Aliphaten im Bereich von 0 bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

Aliphate				
Gruppe	chemische Umgebung	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich	Intensität
CH <sub>2</sub>	R-CH <sub>2</sub> -R	bend.	1445-1475 <sup>[13]</sup>	ms
CH <sub>3</sub>	R-CH <sub>3</sub>	out-of-phase bend.	1440-1470 <sup>[13]</sup>	ms
CH <sub>3</sub>	R-O-CH <sub>3</sub>	in-phase bend.	1430-1450 <sup>[13]</sup>	m
CH <sub>2</sub>	O=C-CH <sub>2</sub>	bend.	1405-1445 <sup>[13]</sup>	m
CH <sub>3</sub>	R-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	bend-bend	1385-1395 <sup>[13]</sup>	vw
CH	O=C-CH	rock.	1380-1410 <sup>[13]</sup>	m
CH <sub>3</sub>	R-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	bend-bend	1380-1385 <sup>[13]</sup>	vw
CH <sub>3</sub>	R-CH <sub>3</sub>	in-phase bend.	1370-1380 <sup>[13]</sup>	vw
CH <sub>3</sub>	O=C-CH <sub>3</sub>	in-phase bend.	1365-1380 <sup>[13]</sup>	w
CH <sub>3</sub>	R-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	bend-open	1365-1373 <sup>[13]</sup>	vw
CH <sub>3</sub>	R-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	bend-open	1365-1373 <sup>[13]</sup>	vw
CH <sub>2</sub>	O-CH <sub>2</sub>	wag.	1340-1390 <sup>[13]</sup>	m
CH	R <sub>3</sub> CH	bend.	1320-1360 <sup>[13]</sup>	w
CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>&gt;3</sub>	in-phase twist	1295-1305 <sup>[13]</sup>	m

Tabelle 30: RAMAN-Schwingungen von relevanten Phosphorverbindungen.

Phosphorverbindungen				
Gruppe	chemische Umgebung	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich	Intensität
P=O	P=O	str.	1140-1320 <sup>[13]</sup>	m
P-O-C	P-O-CH <sub>2</sub>	str.	970-1050 <sup>[13]</sup>	mw

Tabelle 31: RAMAN-Schwingungen von Alkanolen und Ethern im Bereich von 0 bis 1900 cm<sup>-1</sup>.

Alkanole und Ether				
Gruppe	chemische Umgebung	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich	Intensität
CO	O=C-OH	str.	1200-1300 <sup>[13]</sup>	w
CO	O=C-O-C	str.	1140-1300 <sup>[13]</sup>	w
CO	R <sub>3</sub> C-OH	str.	1100-1210 <sup>[13]</sup>	mw
CO	R <sub>2</sub> CH-OH	str.	1075-1150 <sup>[13]</sup>	mw
CO	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	out-of-phase str.	1060-1270 <sup>[13]</sup>	w
CO	CH <sub>2</sub> -OH	str.	1000-1090 <sup>[13]</sup>	mw
CO	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	in-phase str.	800-1140 <sup>[13]</sup>	s
CO	CH <sub>2</sub> -OH	str.	800-900 <sup>[13]</sup>	s
CO	R <sub>2</sub> CH-OH	str.	800-900 <sup>[13]</sup>	s
CO	R <sub>3</sub> C-OH	str.	750-800 <sup>[13]</sup>	s

Tabelle 32: RAMAN-Schwingungen von relevanten anorganischen Verbindungen.

Anorganische Verbindungen		
Anion	Wellenzahlbereich	Intensität
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≈1270 <sup>[13]</sup>	m
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	≈1065 <sup>[13]</sup>	s
	≈1030 <sup>[13]</sup>	s
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	≈940 <sup>[13]</sup>	s

Tabelle 33: RAMAN-Schwingungen von relevanten Halogenverbindungen.

Halogenverbindungen				
Gruppe	chemische Umgebung	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich	Intensität
CF	CF <sub>2</sub> / CF <sub>3</sub>	str.	1120-1350 <sup>[13]</sup>	mw